

Henrique Pereira da Silva

## COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS DE FIBRA DE VIDRO/EPOXY NANO-REFORÇADOS

Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica na especialidade de Construção Mecânica, orientada pelo Professor Doutor José António Martins Ferreira e pelo Professor Doutor Fernando Jorge Ventura Antunes, apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Julho de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Henrique Pereira da Silva

## COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS DE FIBRA DE VIDRO/EPOXY NANO-REFORÇADOS

Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica na especialidade de Construção Mecânica, orientada pelo Professor Doutor José António Martins Ferreira e pelo Professor Doutor Fernando Jorge Ventura Antunes, apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Julho de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

*À minha família e amigos, em especial ao meu pai  
Anibal, minha filha Ana e sobrinhas Joana e Carolina.*

*Aos meus alunos e colegas com os quais tive o prazer  
de trabalhar ao longo destes anos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Durante a realização desta tese foram recebidos vários apoios que auxiliaram e estimularam a sua elaboração. O autor deseja expressar os seus agradecimentos a todas as pessoas e instituições que possibilitaram a realização deste trabalho, nomeadamente:

ao orientador científico, Professor Doutor José António Martins Ferreira, a quem coube a iniciativa e orientação deste trabalho, pela constante atenção e apoio que dedicou ao longo de toda a sua execução;

ao co-orientador científico, Professor Doutor Fernando Jorge Ventura Antunes por toda a disponibilidade e colaboração prestadas na execução do presente trabalho de investigação;

aos professores doutores Carlos Capela, José Domingos e Amílcar Ramalho pelo apoio, sugestões e comentários que ajudaram à execução desta dissertação;

ao mestre André Oliveira pela colaboração prestada na execução de ensaios experimentais;

a todos os colegas do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, pelo apoio e amizade manifestados;

aos técnicos da oficina do DEM/FCTUC, pela colaboração prestada na execução de provetes equipamentos e acessórios necessários à realização da componente experimental;

aos colegas e amigos do Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial da Escola Superior de Tecnologia de Viseu, pelo apoio e amizade;

a todos os meus amigos, pelo apoio e amizade;

à minha família, por toda a compreensão manifestada.



O autor agradece ainda:

Ao Instituto Politécnico de Viseu, pela bolsa “PROFAD” concedida para financiar custos com “propinas”.



À Fundação Portuguesa para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo financiamento concedido a este trabalho de investigação, Projeto nº PTDC/EME-PME/113695/2009 cofinanciado pelo FEDER (Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional), através dos fatores operacionais para a competitividade. Programa do QREN com referência COMPETE: FCOMP-01-0124-FEDER-015152.



## RESUMO

Os materiais compósitos laminados de matriz polimérica têm propriedades vantajosas tendo por isso uma ampla variedade de aplicações. Estes materiais são porém suscetíveis de sofrerem delaminações que podem debilitar consideravelmente as estruturas. Na direção da espessura do laminado as fibras não funcionam como um reforço efetivo, pelo que a resistência entre camadas é sempre menor que a resistência no plano.

Neste trabalho estudam-se compósitos de fibra de vidro do tipo E, costurada sob a forma de tecido equilibrado tri-direcional e matriz epoxídica modificada com nano-argila montmorilonita organicamente modificada (OMMT) ou nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT). A adição destes nanomateriais pretende melhorar as propriedades interfaciais e assim contribuir para melhorar o comportamento mecânico destes materiais. No fabrico dos compósitos trifásicos foi utilizado o processo de moldagem assistida a vácuo a partir do empilhamento de dez camadas de fibra de vidro previamente impregnadas com resina nano-modificada.

Para caracterizar e comparar a Tenacidade à Fratura Interlaminar dos compósitos, fibra de vidro/epóxico foram realizados ensaios de Fratura Interlaminar, com solicitações de carga em Modo I, Modo II e Modo Misto I/II. De uma forma geral a modificação da matriz com nanopartículas resultou numa melhoria da Tenacidade à Fratura Interlaminar independentemente do modo de solicitação. Foi ainda avaliada a influência da nano-argila e do hidro-envelhecimento na Tenacidade à Fratura Interlaminar e no crescimento de fendas subcríticas. Os resultados de descoesão subcrítica, apresentados sob a forma de curvas  $da/dt$  versus  $G$ , mostraram que o envelhecimento promovido pela água nos compósitos com nano-argila reduz a Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo I. Por outro lado, a dispersão da nano-argila na matriz promove uma diminuição significativa da velocidade de crescimento da fenda subcrítica. Foram ainda observadas as superfícies de Fratura Interlaminar dos compósitos através de microscopia eletrónica e os mecanismos de ruína foram analisados e discutidos.

Os efeitos da modificação da matriz com nanopartículas sobre o comportamento à fadiga dos compósitos, fibra de vidro/epóxico foram avaliados através de ensaios realizados com cargas cíclicas a amplitude constante, de tração-tração e de flexão em três pontos. A

evolução do dano foi controlada pela variação da flexibilidade e variação de temperatura dos compósitos. Os resultados são apresentados, sob a forma de curvas de gama de tensão versus o número de ciclos até à rotura ( $\Delta\sigma$ - $N_f$ ) e razão de fadiga versus número de ciclos até à rotura ( $\Delta\sigma/\sigma_{ut}$  versus  $N_f$ ). De um modo geral a adição de nanopartículas à matriz epoxídica resultou em variações pouco significativas da resistência à fadiga. No entanto a razão de fadiga aumentou com a presença de nano-argila e nanotubos de carbono de parede múltipla na matriz epoxídica sugerindo que ambas as nanopartículas podem agir como barreiras à propagação de fendas por fadiga.

Como complemento foi efetuado um estudo numérico, com recurso ao programa de elementos finitos MARC-MENTAT 2013. Foram desenvolvidos modelos numéricos usando elementos de interface coesivos para previsão da delaminação em provetes DCB e MMB de compósitos de fibra de vidro/epóxico, solicitados em Modo I e Modo Misto I/II, respetivamente. Para os provetes DCB as previsões numéricas foram comparadas com resultados experimentais tendo-se observado uma boa concordância em termos de curvas carga-deslocamento e comprimento de fenda-deslocamento. Quanto aos provetes MMB, foram identificados dois estágios de propagação da fenda. Numa primeira fase a velocidade de propagação da fenda é elevada, até se atingir o ponto de aplicação da carga de compressão. Para além do ponto referido a velocidade de propagação da fenda diminui significativamente.

Palavras-chave: Nanocompósitos; fibra de vidro; nano-argila; nanotubos de carbono; fratura interlaminar; fadiga; modelação numérica da delaminação.

## ABSTRACT

Composite materials with polymeric matrix have advantageous properties having so a great diversity of applications. These materials are however prone to delamination that can significantly weaken the structures. In the thickness direction of the laminate, the fibres do not work as an effective reinforcement, and so that the strength between layers is always lower than the strength in the plane.

This work studies glass fibre type E composites, sewn in the form of balanced tri-directional fabric, with epoxy matrix modified with nano-clay organically modified montmorillonite (OMMT) or multiwalled carbon nanotubes (MWCNT). The inclusion of these nanomaterials aims to strengthen the interfaces of the laminate and thus contribute to improve the mechanical behavior of these materials. Vacuum assisted moulding was used in the manufacture of three-phase composites from the stacking of ten glass fibre layers, pre-impregnated with nano-modified resin.

To characterize and compare the Interlaminar Fracture Toughness of the glass fibre/epoxy composites, Interlaminar Fracture tests were performed with Mode I, Mode II and Mixed Mode I/II loadings. In general, the modification of the matrix with nanoparticles resulted in an improvement of Interlaminar Fracture Toughness regardless of the loading mode. The influence of the nano-clay and of the ageing in water on Interlaminar Fracture Toughness and subcritical crack growth was also evaluated. The results of subcritical debonding, presented in the form of  $da/dt$  versus  $G$  curves, showed that aging promoted by water on nano-clay composites reduces the Interlaminar Fracture Toughness in Mode I loading. On the other hand, dispersion of nano-clay in the matrix promoted a significant decrease of subcritical crack growth rate. The surfaces of interlaminar fracture were observed using electron microscopy and the failure mechanisms were analyzed and discussed.

The effects of modifying the matrix with nanoparticles on the fatigue behavior of the composites were evaluated through constant amplitude tests, for traction-traction and three point bending loadings. The damage evolution was studied by the analysis of flexibility variation and temperature variation. The results are presented in the form of stress range versus number of cycles to failure ( $\Delta\sigma$ - $N_f$ ) and fatigue ratio versus number of cycles to failure ( $\Delta\sigma/\sigma_{ut}$  versus  $N_f$ ). In general, the addition of nanoparticles to the epoxy matrix results in negligible variations of the fatigue resistance. However, the fatigue ratio increased with the

presence of nano-clay and carbon nanotubes in the epoxy matrix, suggesting that both nanoparticles can act as barriers to the propagation of fatigue cracks.

A numerical study was developed to complement the experimental analysis using the finite element program MARC-Mentat 2013. Numerical models were developed using cohesive interface elements for predicting delamination in DCB and MMB specimens of composite glass fibre/epoxy, loaded in Mode I and Mixed Mode I/II, respectively. The predictions obtained for the DCB specimens were compared with experimental results and a good agreement was observed in terms of load-displacement and crack length-displacement curves. In the MMB specimens two stages of crack propagation were identified. Initially, the rate of crack propagation is relatively high, decreasing significantly beyond the point of application of the compressive load.

**Keywords:** Nanocomposites; glass fibre; nano-clay; carbon nanotubes; interlaminar fracture; fatigue; numerical modeling of delamination.

# ÍNDICE GERAL

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice geral	ix
Índice de figuras	xiii
Índice de tabelas	xxiii
Nomenclatura	xxv
 <b>Capítulo 1. Introdução</b>	
1.1. Enquadramento	2
1.2. Objetivos	4
1.3. Estrutura da tese	5
 <b>Capítulo 2. Compósitos reforçados com nanopartículas</b>	
2.1. Introdução	7
2.2. Definição, classificação e características	7
2.3. Constituintes dos compósitos	9
2.3.1. A resina de epóxico como matriz	10
2.3.2. As fibras de vidro como reforço	11
2.4. Nanocompósitos de matriz polimérica	16
2.4.1. Introdução	16
2.4.2. Nanopartículas	17
2.4.2.1. Classificação e características	17
2.4.2.2. Nano-argila	17
2.4.2.3. Nanotubos de carbono	20
2.4.3. Técnicas de dispersão e adesão	26
2.4.4. Desenvolvimentos na preparação de nanocompósitos	32

---

2.5. Compósitos de fibra de vidro/epóxido/nanopartículas	35
2.5.1. Introdução	35
2.5.2. Processos de fabrico	36
2.5.3. Desenvolvimentos em compósitos, fibra de vidro/epóxido/nanopartículas	41
2.6. Fratura Interlaminar em compósitos reforçados com nanopartículas	45
2.6.1. A delaminação em compósitos	45
2.6.2. Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo I	47
2.6.3. Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo II	51
2.6.4. Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo Misto I/II	53
2.7. Fadiga de compósitos reforçados com nanopartículas	56
2.7.1. Introdução	56
2.7.2. Caracterização do comportamento à fadiga	58
2.7.3. Fatores que influenciam a vida de fadiga	58
2.7.4. Mecanismos de dano em fadiga	62
2.7.5. Mecanismos de iniciação e propagação de fendas, matriz/nanopartículas	64
 <b>Capítulo 3. Procedimentos experimentais</b>	
3.1. Materiais e processos de fabrico	73
3.1.1. Materiais	73
3.1.2. Preparação das suspensões, epóxido/nanopartículas	74
3.1.3. Fabrico dos compósitos fibra de vidro/epóxido/nanopartículas	75
3.1.4. Morfologia dos compósitos fibra de vidro/epóxido/nanopartículas	78
3.2. Ensaio de tração uniaxial	79
3.3. Ensaio de flexão em três pontos	82
3.4. Determinação das constantes elásticas pela técnica de ressonância	84

3.5. Ensaios de Fratura Interlaminar	90
3.5.1. Introdução	90
3.5.2. Procedimentos experimentais e análise de dados	91
3.5.2.1. Fratura Interlaminar com solicitação de carga em Modo I	93
3.5.2.2. Descoesão interfacial crítica e subcrítica	95
3.5.2.3. Fratura Interlaminar com solicitação de carga em Modo II	100
3.5.2.4. Fratura Interlaminar com solicitações de carga em Modo Misto I/II	101
3.6. Ensaios de fadiga	105
3.7. Análise fractográfica das superfícies de fratura	108
 <b>Capítulo 4. Tenacidade à Fratura Interlaminar</b>	
4.1. Introdução	110
4.2. Fratura Interlaminar com solicitação de carga em Modo I	111
4.3. Descoesão interfacial crítica e subcrítica	122
4.4. Fratura Interlaminar com solicitação de carga em Modo II	128
4.5. Fratura Interlaminar com solicitação de carga em Modo Misto I/II	134
4.6. Conclusões	143
 <b>Capítulo 5. Fadiga</b>	
5.1. Introdução	146
5.2. Fadiga com solicitações de carga em tração	147
5.3. Fadiga com solicitações de carga de flexão em três pontos	157
5.4. Conclusões	165
 <b>Capítulo 6. Modelação numérica da delaminação</b>	
6.1. Introdução	167
6.2. Modelos de interface coesivos para modelação da delaminação	168



6.2.1. Modelo de zona coesiva e elementos de interface	168
6.2.2. Modo misto	174
6.2.3. Aplicação do modelo coesivo	175
6.2.4. Modelação no programa Marc-Mentat	176
6.3. Modelo numérico	182
6.3.1. Geometrias	182
6.3.2. Malhas de elementos finitos	184
6.3.3. Propriedades dos materiais	186
6.4. Otimização do modelo numérico	188
6.4.1. Estudo de refinamento de malha	188
6.4.2. Validação com resultados experimentais	190
6.5. Resultados numéricos	193
6.5.1. Curvas típicas do ensaio DCB	193
6.5.2. Análise dimensional	194
6.5.3. Análise de sensibilidade	198
6.5.4. Efeito da espessura	199
6.5.5. Efeito do comprimento inicial de fenda	202
6.5.6. Efeito do estado de tensão	204
6.5.7. Acumulação e propagação de dano	204
6.5.8. Ensaio MMB	208
6.6. Conclusões	212
<b>Capítulo 7. Conclusões gerais e propostas de investigação complementar</b>	
7.1. Conclusões gerais	214
7.2. Propostas de investigação complementar	217
<b>Referências bibliográficas</b>	220

## ÍNDICE DE FIGURAS

### Capítulo 2

Figura 2.1.	Classificação de compósitos quanto à morfologia de reforço	9
Figura 2.2.	Estrutura química da resina diglicidil éter de bisfenol A	11
Figura 2.3.	Compósitos reforçados com: (a) partículas aleatórias; (b) fibras descontínuas unidirecionais; (c) fibras descontínuas aleatórias; (d) fibras contínuas unidirecionais; e) fibras contínuas "crossply" e (f) fibras contínuas multidirecionais	14
Figura 2.4.	Representação esquemática de reforços manométricos	17
Figura 2.5.	Estrutura molecular da Montmorilonita	18
Figura 2.6.	Representação esquemática da troca de cátions em argila	19
Figura 2.7.	Estrutura dos CNT: (a) parede simples; (b) parede múltipla; (c) parede dupla	21
Figura 2.8.	Representação do plano de grafeno com vetor quiral $\vec{C}$ e o ângulo quiral, $\theta$ .	23
Figura 2.9.	Estruturas dos CNT: (a) $\theta=30^\circ$ armchair; (b) $\theta=0^\circ$ zigzag; (c) $0^\circ < \theta < 30^\circ$ quiral	25
Figura 2.10	Representação esquemática dos tipos de estruturas que podem ser formadas com a dispersão de nanopartículas na matriz	28
Figura 2.11.	Estruturas em compósitos: (a) particulada; (b) intercalada e (c) exfoliada	28
Figura 2.12.	Efeitos da modificação da matriz nas propriedades mecânicas do compósito	36
Figura 2.13	Representação esquemática do processo de fabrico "hand lay-up"	37
Figura 2.14.	Representação esquemática do processo de fabrico com saco de vácuo	37

Figura 2.15.	Representação esquemática do processo de fabrico RTM	38
Figura 2.16.	Representação esquemática dos processos RTM e SRIM	39
Figura 2.17.	Representação esquemática generalizada dos processos de infusão	40
Figura 2.18.	Solicitações da fenda em: (a) Modo I; (b) Modo II; (b) Modo III	47
Figura 2.19.	Geometria do provete DCB com solicitação de carga: (a) blocos; (b) dobradiças	48
Figura 2.20.	(a) Curva P- $\delta$ típica num ensaio DCB; (b) Início do crescimento da fenda	49
Figura 2.21.	Curvas P- $\delta$ e critérios: (a) iniciação; (b) início e propagação da fenda	50
Figura 2.22.	Representação esquemática do ensaio em Modo II - ENF	52
Figura 2.23.	Representação esquemática: (a) provete MMB; (b) dispositivo de ensaio	54
Figura 2.24.	Diagrama de corpo livre da sobreposição de solicitações no provete MMB	55
Figura 2.25.	Propagação de uma fenda quando na presença de nanopartículas	66
Figura 2.26.	Deflexão da frente de fenda em torno de partículas de segunda fase	67
Figura 2.27.	Efeito da razão de aspeto de partículas cilíndricas no mecanismo de deflexão	68
Figura 2.28.	Falha de adesão entre micropartícula e matriz polimérica (Tsui <i>et al.</i> , 2006)	68
Figura 2.29.	Ocorrência de cavitação ao redor de nanopartículas (Ajayan <i>et al.</i> , 2003)	69

Figura 2.30.	Formação da estrutura do tipo core-shell nanopartículas/interfase (Zhang <i>et al.</i> , 2006)	70
Figura 2.31	Formação de bandas de corte em nanopartículas (Dittanet 2012)	71
 <b>Capítulo 3</b>		
Figura 3.1.	(a) e (b) Preparação dos componentes; (c) Dispersão de nanopartículas; (d) Desgaseificação da mistura; (e) Mistura epóxido/nanopartículas	75
Figura 3.2.	Representação esquemática do processo de fabrico	75
Figura 3.3.	Etapas do processo de fabrico dos compósitos nano-reforçados	76
Figura 3.4.	Equipamento de análise morfológica: (a) ultra-micrótomo; (b) microscópio eletrónico de varrimento de ultra-alta resolução FEI Nova 200 Nano SEM	78
Figura 3.5.	Observações TEM da morfologia dos compósitos nano-reforçados com: (a) nano-argila; (b) nanotubos de carbono de parede múltipla	79
Figura 3.6.	(a) Geometria e dimensões do provete; (b) Máquina de ensaios de tração	80
Figura 3.7.	Resistência estática dos compósitos solicitados em tração	82
Figura 3.8.	(a) Geometria e dimensões do provete; (b) Ensaio de flexão em três pontos	83
Figura 3.9.	Resistência dos compósitos solicitados em flexão de três pontos	84
Figura 3.10.	Representação esquemática do sistema de aquisição de frequência de ressonância pela técnica de excitação por impulso	86
Figura 3.11.	(a) Sinal típico adquirido pelo extensómetro; (b) Resposta em frequência	87

Figura 3.12.	Modos próprios de vibração de uma placa	88
Figura 3.13.	Módulo de elasticidade longitudinal versus fração em peso de nanopartículas: (a) nano-argila OMMT; (b) nanotubos de carbono de parede múltipla	89
Figura 3.14.	Máquina utilizada nos ensaios de Fratura Interlaminar	92
Figura 3.15.	Sistema de monitorização e aquisição de dados	93
Figura 3.16.	(a) Geometria e dimensões do provete DCB; (b) Solicitação em Modo I	93
Figura 3.17.	Representação esquemática da curva de descoesão subcrítica, Onjun (2010)	95
Figura 3.18.	Conversão da curva (a) $\delta$ -t; na curva (b) da/dt- $G_I$	98
Figura 3.19.	Curvas de rigidez versus comprimento de fenda: (a) representação esquemática; (b) calibração da rigidez para os compósitos GF/E, GF/ENC1 e GF/ENC3	99
Figura 3.20.	(a) Geometria e dimensões do provete; (b) Solicitação em Modo II	100
Figura 3.21.	Desenho técnico de conjunto, do dispositivo de ensaios MMB	101
Figura 3.22.	Configuração experimental para: (a) dispositivo MMB; (b) ensaio com provete, MMB	102
Figura 3.23.	Geometria e dimensões do provete MMB	102
Figura 3.24.	Representação esquemática do equipamento usado nos ensaios de fadiga	104
Figura 3.25.	Microscópio eletrónico de varrimento Siemens XL 30	108

**Capítulo 4**

Figura 4.1.	Curvas representativas carga versus deslocamento dos compósitos de matriz modificada com: (a) nano-argila OMMT; (b) nanotubos de carbono, MWCNT	112
Figura 4.2.	Imagem da evolução do crescimento da fenda para o compósito GF/ENC3	112
Figura 4.3.	Regressão linear para obtenção do fator de correção: (a) $ \Delta l $ ; (b) $n$ ; (c) $A_1$	114
Figura 4.4.	Tenacidade à Fratura Interlaminar versus comprimento de fenda; compósitos: (a) GF/E; (b) GF/ENC1; (c) GF/ENC3; (d) GF/ENT0.5; (e) GF/ENT1; f) provete DCB	115
Figura 4.5.	Comparação da IFT em Modo I de solicitação obtida pelo método MCC para a matriz modificada com: (a) nano- argila; (b) MWCNT	116
Figura 4.6.	Efeitos da modificação da matriz com nanopartículas sobre a IFT em Modo I	118
Figura 4.7.	Tenacidade à Fratura em Modo I versus fração em peso de nanopartículas	119
Figura 4.8.	Imagens SEM das superfícies de fratura com falha em Modo I de solicitação para os compósitos: (a) GF/E; (b) GF/ENC3; (c) e (d) GF/ENT0.5	120
Figura 4.9.	Exemplares das curvas carga versus deslocamento	122
Figura 4.10.	Tenacidade à Fratura Interlaminar versus comprimento de fenda para o compósito GF/ENC3	123
Figura 4.11.	Tenacidade à Fratura em Modo I versus fração em peso de nanopartículas	124
Figura 4.12.	Efeitos da modificação da matriz e hidro-envelhecimento no crescimento de fendas subcríticas para provetes: (a) secos; (b) imersos em água	125

Figura 4.13.	Efeito da água no crescimento da fenda subcrítica para os compósitos: (a) GF/E; (b) GF/ENC1; (c) GF/ENC3	127
Figura 4.14.	Regressão linear para obtenção do fator de calibração da flexibilidade	129
Figura 4.15.	IFT versus comprimento de fenda para os compósitos: (a) GF/E; (b) GF/ENT0.5; (c) GF/ENC3; (d) Provete ENF sob solicitação	130
Figura 4.16.	Comparação da Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo II de solicitação, obtida pelo método CCM para matriz modificada com: (a) nano- argila; (b) MWCNT	131
Figura 4.17.	Efeitos da modificação da matriz com nanopartículas na IFT em Modo II	132
Figura 4.18.	Imagens SEM das superfícies de fratura com falha em Modo II de solicitação para os compósitos: (a) GF/E; (b) GF/ENC3 e (c) GF/ENT0.5	133
Figura 4.19.	Efeitos sobre as curvas carga versus deslocamento, resultantes da modificação da matriz com: (a) nano-argila, OMMT; (b) nanotubos de carbono, MWCNT	135
Figura 4.20.	Efeito da relação de Modos de solicitação nas curvas carga versus deslocamento, para os compósitos: (a) GF/ENC3; (b) GF/ENT0.5	136
Figura 4.21.	Imagem da evolução do crescimento da fenda para o compósito, GF/ENC1	136
Figura 4.22.	Cálculo dos pontos 5/M para os compósitos (a) GF/E; (b) GF/ENT1	137
Figura 4.23.	Efeitos da modificação da matriz nas curvas-R em Modo Misto I/II: (a) nano-argila, OMMT; (b) nanotubos de carbono, MWCNT	139
Figura 4.24.	Efeitos da proporção de Modo II, nas curvas-R dos compósitos: (a) GF/ENC3; (b) GF/ENT0.5	140

Figura 4.25.	Comparação dos valores médios e intervalos de dispersão de $G_c$ em Modo Misto I/II para as cinco formulações de compósitos	140
Figura 4.26.	Efeitos da modificação da matriz e da proporção de Modos na Tenacidade à Fratura Interlaminar: (a) nano-argila, (b) nanotubos de carbono	141
Figura 4.27.	Tenacidade Fratura Interlaminar, $G_c$ versus proporção de Modo II, $G_{II}/G$ , para compósitos de matriz modificada com: (a) nano-argila; (b) nanotubos de carbono	142
Figura 4.28.	Tenacidade à Fratura Interlaminar $G_I$ versus $G_{II}$ , para compósitos de matriz modificada com: (a) nano-argila; (b) nanotubos de carbono	143
<b>Capítulo 5</b>		
Figura 5.1.	Efeito da modificação da matriz com nanopartículas sobre a fadiga dos compósitos sob solicitações de carga tração-tração: (a) nano-argila; (b) MWCNT	151
Figura 5.2.	Razão de fadiga versus número de ciclos até à rotura com solicitações cíclicas de tração-tração para compósitos de matriz modificada: (a) nano-argila; (b) MWCNT	152
Figura 5.3.	Variação da temperatura durante os ensaios de fadiga para solicitações de tração	153
Figura 5.4.	Flexibilidade normalizada versus número de ciclos para o compósito de controlo para diferentes gamas de tensão do ciclo de carga	154
Figura 5.5.	Efeitos da modificação da matriz com nanopartículas na flexibilidade normalizada dos compósitos para gamas de tensão, $\Delta\sigma=0.5\sigma_{ut}$	156
Figura 5.6.	Efeitos da modificação da matriz com nano-argila sobre a fadiga dos compósitos sob solicitações de cargas de flexão em três pontos	160



Figura 5.7.	Efeitos da modificação da matriz com nanotubos de carbono sobre a fadiga dos compósitos sob solicitações de cargas de flexão em três pontos	161
Figura 5.8.	Razão de fadiga versus número de ciclos até à rotura com solicitações de flexão em três pontos para compósitos de matriz modificada com nano-argila	163
Figura 5.9.	Razão de fadiga versus número de ciclos até à rotura com solicitações de flexão para compósitos de matriz modificada com nanotubos de carbono	164
 <b>Capítulo 6</b>		
Figura 6.1.	Modelo de zona coesiva	168
Figura 6.2.	Modelo coesivo linear	170
Figura 6.3.	Outros modelos coesivos: (a) bilinear; (b) trilinear; (c) trapezoidal	172
Figura 6.4.	Zona coesiva nas proximidades da fenda e relação constitutiva bilinear	174
Figura 6.5.	Elemento de interface lineares: (a) 2D; (b) 3D hexaédrico	176
Figura 6.6.	Modelos coesivos: (a) bilinear; (b) exponencial; (c) linear-exponencial	177
Figura 6.7.	Valores de energia para determinação do parâmetro de dano	178
Figura 6.8.	(a) Ensaio DCB; (b) Modelo físico (dimensões em mm)	182
Figura 6.9.	Ensaio MMB: (a) geometria. (b) modelo físico (dimensões em mm)	183
Figura 6.10.	Provete DCB: (a) malha de elementos finitos; (b) elementos coesivos	184
Figura 6.11.	Modelo coesivo: efeito de $G_c$	185

Figura 6.12.	Modelo coesivo: efeito de $\delta_c$	186
Figura 6.13.	Modelo coesivo: efeito de $q$	186
Figura 6.14.	Efeito da malha nas curvas carga-deslocamento	189
Figura 6.15.	Efeito do número de elementos na zona coesiva	190
Figura 6.16.	Curvas carga-deslocamento para diferentes parâmetros do modelo coesivo	191
Figura 6.17.	Carga-deslocamento: previsões numéricas versus resultados experimentais	192
Figura 6.18.	Comprimento de fenda: previsões numéricas versus resultados experimentais	193
Figura 6.19.	Curva típica carga-deslocamento	194
Figura 6.20.	Zona de dano na frente da fenda: (a) posição na curva carga-deslocamento; (b) dano nos elementos coesivos	195
Figura 6.21.	Propagação da fenda	196
Figura 6.22.	Sensibilidade adimensional	199
Figura 6.23.	Efeito da espessura nas curvas carga-deslocamento	200
Figura 6.24.	Efeito da espessura na dimensão da zona de dano	201
Figura 6.25.	Efeito da espessura no comprimento de fenda	202
Figura 6.26.	Efeito do comprimento inicial de fenda: (a) carga-deslocamento; (b) propagação de fenda	203
Figura 6.27.	Efeito do estado de tensão	204
Figura 6.28.	Flexibilidade do provete DCB	205

Figura 6.29.	Comprimento da zona de dano versus tensão coesiva	206
Figura 6.30.	Variação da inclinação da curva carga-deslocamento no início de propagação da fenda, relativamente à rigidez inicial	207
Figura 6.31.	Deslocamentos correspondentes às cargas de iniciação e máxima	207
Figura 6.32.	Comparação dos deslocamentos correspondente à carga de iniciação e carga	208
Figura 6.33.	Deformada típica do provete MMB, ( $c=67$ mm)	208
Figura 6.34.	Curvas para $c=137$ mm e $a_0=28$ mm: I-P versus $\delta$ sem elementos de interface; II-carga versus deslocamento, ( $P-\delta$ ); III-comprimento de fenda versus deslocamento, ( $a-\delta$ )	209
Figura 6.35.	Efeito de $c$ nas curvas carga-deslocamento	210
Figura 6.36.	Efeito de $c$ nas curvas comprimento de fenda versus deslocamento	211

## ÍNDICE TABELAS

### Capítulo 2

Tabela 2.1.	Propriedades de alguns tipos de fibras de vidro	13
Tabela 2.2.	Propriedades dos CNT (Xie <i>et al.</i> , 2005)	26

### Capítulo 3

Tabela 3.1.	Formulação da matriz dos compósitos	77
Tabela 3.2.	Resistência estática à tração obtida para os compósitos laminados	81
Tabela 3.3.	Resistência estática à flexão obtida para os compósitos laminados	83
Tabela 3.4.	Dimensões dos provetes utilizadas na determinação das constantes elásticas	85
Tabela 3.5.	Constantes elásticas dos compósitos	89
Tabela 3.6.	Propriedades mecânicas da fibra de vidro tipo E	90
Tabela 3.7.	Propriedades mecânicas da resina epoxídica	90
Tabela 3.8.	Constantes elásticas para o compósito GF/E (modelo multicamada)	90

### Capítulo 4

Tabela 4.1.	Valores experimentais e calculados de $G_I$ para o provete GF/E-P <sub>I</sub>	113
Tabela 4.2.	Valores médios de $G_{IC}$ para o compósito de controlo, GF/E	117
Tabela 4.3.	Resultados do efeito da dispersão de nanopartículas na IFT em Modo I	118
Tabela 4.4.	Resultados dos efeitos da nano-argila e hidro-envelhecimento na IFT	124
Tabela 4.5.	Valores experimentais e calculados de $G_{II}$ para o provete GF/ENT0.5-P <sub>I</sub>	128
Tabela 4.6.	Valores médios de IFT em Modo II de solicitação	132
Tabela 4.7.	Valores médios da taxa crítica de libertação de energia, $G_C$	138

**Capítulo 5**

Tabela 5.1.	Resultados obtidos nos ensaios de fadiga com solicitações de tração	148
Tabela 5.2.	Resultados obtidos nos ensaios de fadiga com solicitações de flexão	157

**Capítulo 6**

Tabela 6.1.	Parâmetro de dimensão da zona de dano (Turon, 2007)	173
Tabela 6.2.	Constantes elásticas dos materiais compósitos	187
Tabela 6.3.	Valores médios da taxa de libertação de energia	187

# NOMENCLATURA

## Abreviaturas

<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C	Flexibilidade, “ <i>Compliance</i> ”
CC	Método da Calibração da Flexibilidade
CNF	Nanofibras de Carbono
CNT	Nanotubos de Carbono
CVD	Deposição Química em Vapor
CZM	Modelo de Zona Coesiva
<i>DCB</i>	<i>Double Cantiliver Beam</i>
DEM	Departamento de Engenharia Mecânica
DEMGi	Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
DGEBA	Diglicidil Éter de Bisfenol A
<i>DIN</i>	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DRX	Difração de Raios X
DWCNT	Nanotubos de Carbono de Parede Dupla
<i>ELS</i>	<i>End Loaded Split</i>
<i>ENF</i>	<i>End Notched Flexure</i>
<i>ESIS</i>	<i>European Structural Integrity Society</i>

ESTGV	Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu
FCT	Fundação para a Ciência e Tecnologia
FCTUC	Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
<i>FFT</i>	<i>Fast Fourier Transform</i>
FPZ	Zona de Processo de Fratura
GF	Fibra de Vidro
GFRP	Plástico Reforçado com Fibra de Vidro
IDVARTM	Moldagem por Transferência de Resina Assistida a Duplo Vácuo
IFT	Tenacidade à Fratura Interlaminar
ILSS	Resistência ao Corte Interlaminar
IPV	Instituto Politécnico de Viseu
<i>ISO</i>	<i>International Standard Organisation</i>
MBT	Método da Teoria das Vigas Modificado
MCC	Método da Calibração da Flexibilidade Modificado
MEF	Método dos Elementos Finitos
<i>MMB</i>	<i>Mixed-Mode-Bending</i>
MMT	Montmorilonita
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla
NA	Nano-Argila
NL	Não Linear

OMMT	Montmorilonita Organicamente Modificada
OMWCNT	Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla Oxidados
RTM	Moldagem por Transferência de Resina
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
SSA	Área Superficial Específica
STEM	Microscopia Eletrónica de Transmissão por Varrimento
SWCNT	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples
TEM	Microscopia Eletrónica de Transmissão
UC	Universidade de Coimbra
VARI	Injeção de Resina Assistida a Vácuo
VARTM	Moldagem por Transferência de Resina Assistida a Vácuo
VIS	Visual

***Simbologia***

$a$	<i>Comprimento de fenda</i>
$a_0$	<i>Comprimento de fenda inicial</i>
$a_p$	<i>Comprimento de pré-fenda</i>
$b$	<i>Largura do provete de ensaio</i>
$b_{cal}$	<i>Largura do provete de calibração</i>
$c$	<i>Comprimento do braço no dispositivo de ensaio MMB.</i>



$C$	<i>Flexibilidade “Compliance”</i>
$C_0$	<i>Flexibilidade inicial</i>
$C_{cal}$	<i>Flexibilidade do provete de calibração</i>
$C_{sis}$	<i>Flexibilidade do sistema</i>
$d$	<i>Parâmetro de dano; Diâmetro da fibra</i>
$D$	<i>Dano</i>
$D_0$	<i>Valor inicial do dano</i>
$da/dt$	<i>Velocidade de crescimento da fenda</i>
$d\varepsilon/dt$	<i>Velocidade de deformação do provete</i>
$E_{11}$	<i>Módulo de elasticidade longitudinal</i>
$E_{1f}$	<i>Módulo de elasticidade na direção das fibras</i>
$E_{22}$	<i>Módulo de elasticidade transversal</i>
$E_{cal}$	<i>Módulo de elasticidade do provete de calibração</i>
$E_m$	<i>Módulo de elasticidade da matriz</i>
$E_o$	<i>Módulo de elasticidade inicial</i>
$L_{ec}$	<i>Comprimento dos elementos coesivos</i>
$f$	<i>Frequência de solicitação da carga</i>
$G_{12}$	<i>Módulo de corte no plano</i>
$G_{13}$	<i>Módulo de corte fora do plano</i>
$G$	<i>Taxa de libertação de energia</i>
$G_C$	<i>Taxa crítica de libertação de energia</i>
$G_{IC}$	<i>Taxa crítica de libertação de energia em Modo I</i>
$G_{IIC}$	<i>Taxa crítica de libertação de energia em Modo II</i>

$h$	<i>Espessura do provete</i>
$K$	<i>Fator de intensidade de tensão</i>
$L_{zd}$	<i>Comprimento da zona de dano coesivo</i>
$M$	<i>Momento fletor</i>
$N$	<i>Número de ciclos</i>
$N_f$	<i>Número de ciclos até à rotura</i>
$P$	<i>Carga aplicada</i>
$q$	<i>Fator de decaimento exponencial</i>
$R$	<i>Razão de tensões</i>
$S_{cz}$	<i>Dimensão da zona de dano coesiva</i>
$T$	<i>Temperatura</i>
$t_c$	<i>Tração crítica de fenda efetiva; tensão limite de coesão</i>
$T_g$	<i>Temperatura de transição vítrea</i>
$v$	<i>Deslocamento de abertura de fenda equivalente</i>
$V_f$	<i>Fração volumétrica das fibras</i>
$V_m$	<i>Fração volumétrica da matriz</i>
$\delta$	<i>Deslocamento de abertura de fenda</i>
$\delta_0$	<i>Deslocamento de abertura de fenda inicial</i>
$\delta_c$	<i>Deslocamento crítico de início de propagação da fenda</i>
$\varepsilon$	<i>Deformação</i>
$\varepsilon_m$	<i>Deformação da matriz</i>
$\varepsilon_1, \varepsilon_2$	<i>Deformação principal</i>
$\nu$	<i>Coefficiente de Poisson</i>

$\nu_f$	<i>Coeficiente de Poisson da fibra</i>
$\chi$	<i>Parâmetro de correção do comprimento de fenda.</i>
$\sigma$	<i>Tensão normal</i>
$\sigma_{uf}$	<i>Tensão última em flexão; Resistência à flexão</i>
$\sigma_{ut}$	<i>Tensão última em tração; Resistência à tração</i>
$\Delta\sigma$	<i>Gama de tensão</i>
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	<i>Tensões normais nas direções principais</i>
$\sigma_x$	<i>Componente da tensão normal na direção x</i>
$\sigma_y$	<i>Componente da tensão normal na direção y</i>
$\sigma_z$	<i>Componente da tensão normal na direção z</i>
$\tau_f$	<i>Tensão de corte da fibra</i>
$\tau_{xy}$	<i>Componente da tensão de corte</i>
$\Delta$	<i>Fator de correção do comprimento de fenda</i>
$\Delta T$	<i>Variação da temperatura</i>
$\Gamma$	<i>Parâmetro de correção do módulo de elasticidade transversal</i>

# **CAPÍTULO 1**

## ***INTRODUÇÃO***

*Neste capítulo apresenta-se uma introdução ao tema em investigação. São apresentadas as motivações bem como os principais objetivos.*

### ***1.1. Enquadramento***

Os materiais compósitos laminados de matriz polimérica, reforçados com fibras têm uma utilização crescente em diversas aplicações estruturais, devido às suas elevadas rigidez e resistência específicas. Porém, em serviço podem sofrer um processo de dano progressivo por diversos mecanismos de falha, os mais comuns são a fissuração da matriz, a rotura das fibras, e a iniciação e propagação de delaminações. Estes danos são normalmente gerados pela presença de tensões internas, entre as camadas do compósito ou entre as fibras de reforço e a matriz, de acordo com o previsto pela micromecânica, macromecânica e teoria das placas laminadas.

As delaminações, isto é, descoesões localizadas das camadas que constituem o compósito, são particularmente perigosas, pois, sendo invisíveis a olho nu, podem debilitar consideravelmente as estruturas. Na verdade, os compósitos laminados convencionais com reforço uni ou bidirecional, ao contrário dos materiais homogêneos e isotrópicos, apresentam baixa Resistência ao Corte Interlaminar (ILSS) e baixa Tenacidade à Fratura Interlaminar (IFT). Além disso, apresentam baixa resistência à fadiga de elevado número de ciclos. Esta consiste numa acumulação generalizada de danos de natureza distinta (fissuração transversal, fissuração longitudinal, descoesão fibra/matriz, delaminação e rotura das fibras) que coalescem e se propagam, conduzindo à falha do compósito por fadiga. Isto ocorre porque as técnicas convencionais de fabrico destes materiais ainda não conseguiram produzir um reforço efetivo na direção da espessura.

Na procura de colmatar estas deficiências estruturais que limitam o desempenho mecânico destes materiais sob solicitações estáticas e/ou dinâmicas, numerosas técnicas têm sido desenvolvidas, como sejam, a utilização de matrizes com maior tenacidade, reforços multidirecionais, tecidos 3D e costuras entre as camadas do laminado, entre outras técnicas. Estas técnicas de reforço, embora tenham gerado melhorias significativas, são de trabalho intensivo e requerem processos de fabrico adicionais (Abali, 2003). Assim, a investigação tem explorado outras técnicas de colmatar as deficiências de comportamento mecânico dos compósitos laminados convencionais através da modificação da matriz com nanopartículas.

Os nanotubos de carbono (CNT) e as nano-argilas (NA) estão entre as nanopartículas que têm despertado maior interesse. Pequenas quantidades destes nanomateriais com elevada razão de aspeto podem interferir com os mecanismos de dano e assim contribuir para

melhorar a IFT, ILSS e resistência à fadiga. No entanto a realização plena das vantagens referidas baseia-se na boa dispersão e orientação das nanopartículas na matriz do compósito. A otimização destes parâmetros estruturais, assim como a completa caracterização mecânica, são questões importantes ainda não totalmente resolvidas na fabricação de compósitos laminados nano-reforçados.

Diversos investigadores têm obtido resultados promissores com a modificação da matriz pela adição de cargas nanométricas, como NA ou CNT, para melhorar as propriedades mecânicas. No entanto os resultados divulgados não têm sido consensuais. Por exemplo, Gojny *et al.*, (2005) referem que as elevadas áreas superficiais específicas (SSA) de algumas cargas nanométricas podem atuar como uma interface de transferência de tensão para as fibras. Estes autores referem ainda que os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) têm uma SSA de cerca de  $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ , no entanto apresentam dificuldades de dispersão na matriz devido à sua tendência natural para a formação de aglomerados. Em oposição, os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) apresentam uma menor SSA e menor reforço mecânico mas apresentam uma maior capacidade de se dispersar na matriz. Weiping *et al.*, (2005) investigaram o desempenho de nanocompósitos de matriz epoxídica e observaram aumentos de 80% e 150% para  $K_{IC}$  e  $G_{IC}$  respetivamente com a dispersão de 12% em peso de nano-argila. Pelo contrário, Kinloch *et al.*, (2003) verificaram que a IFT de nanocompósitos epóxido/argila é menor que a verificada nos microcompósitos. Isto pode dever-se a uma elevada concentração de argila, devido à sua fraca dispersão na matriz, resultando na formação de grandes aglomerados que reduzem a deformação plástica da matriz polimérica.

Os resultados obtidos com a dispersão de CNT em resina de epóxido também são promissores. Montazeri *et al.*, (2010) relataram um aumento significativo no módulo de Young e resistência à tração promovido pela adição de 0,5% de MWCNT na matriz de epóxido. Zhou *et al.*, (2006) obtiveram um aumento superior a 20% na ILSS adicionando 2% em peso de nanofibras de carbono e 0,3% em peso de nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNT), respetivamente, em compósitos fibra de vidro/epóxido. A dispersão e orientação também têm um papel significativo nas propriedades mecânicas. Yokozeiki *et al.*, (2006) concluíram que a dispersão de CNT entre mantas de fibra pode retardar o aparecimento de fissuras na matriz de compósitos de fibra de carbono. A literatura sugere ainda que a

distribuição das nanopartículas na resina de epóxico entre as camadas, de preferência orientadas na direção da espessura, pode melhorar a ILSS de compósitos laminados de fibra. Este efeito foi mostrado por Fan *et al.*, (2005), em compósitos fibra de vidro/epóxico reforçados com uma pequena quantidade de nanotubos de carbono de parede múltipla oxidados (OMWCNT), preferencialmente orientados segundo a espessura do compósito e fabricados pelo método de injeção e transferência de resina assistida a duplo vácuo (IDVARTM). Manjunatha (2010) verificou que a adição de nanopartículas de sílica na matriz de um compósito convencional, plástico reforçado com fibra de vidro (GFRP) traduziu-se num aumento de 3 a 4 vezes da sua vida de fadiga. Böger (2010), também observou uma melhoria na vida de fadiga em materiais compósitos GFRP modificados com sílica e MWCNT, a partir da realização de ensaios com cargas cíclicas de tração-tração, compressão-compressão e alternada. Estes novos materiais têm-se revelado potencialmente interessantes em muitas aplicações, tendo motivado publicações e patentes (Cheng *et al.*, 2009). No entanto muito esforço de investigação é ainda necessário para resolver desafios tecnológicos e assim permitir que essas potencialidades se tornem uma realidade.

## **1.2. Objetivos**

Como foi referido os materiais compósitos nano-reforçados necessitam ainda de investigação significativa no que respeita ao seu fabrico e propriedades para poderem ser utilizados de forma fiável e com vantagens inequívocas em aplicações estruturais. Tendo em conta estas necessidades de investigação quanto ao fabrico e comportamento mecânico destes novos materiais são objetivos específicos deste trabalho:

Fabricar materiais compósitos laminados, de fibra de vidro e matriz epoxídica modificada com pequenas frações em peso de nanopartículas (NA e MWCNT);

Avaliar os efeitos da dispersão de uma pequena quantidade de nanopartículas na matriz de compósitos, fibra de vidro/epóxico sobre a Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modos I, II e Misto I/II de solicitação;

Estudar o efeito da água no comportamento à Fratura Interlaminar, crítica e subcrítica, de compósitos laminados de fibra de vidro/epóxico, nano-reforçados;

Investigar os efeitos da modificação da matriz de compósitos, fibra de vidro/epóxico no comportamento à fadiga sob solicitações dos tipos tração-tração e flexão em três pontos;

Desenvolver modelos numéricos usando elementos de interface coesivos de modo a simular a delaminação com solicitações de carga em Modo I e Modo Misto I/II.

### ***1.3. Estrutura da tese***

Este trabalho é apresentado em sete capítulos, entre os quais se engloba o presente capítulo de introdução onde se faz o enquadramento, se apresentam as motivações e objetivos a atingir.

No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica que contempla estudos teóricos e experimentais efetuados por diversos autores na área dos compósitos de matriz polimérica modificada com nanopartículas.

O terceiro capítulo descreve e caracteriza os materiais compósitos e respetivas técnicas de fabrico. É apresentada uma descrição dos provetes, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados ao longo do trabalho experimental desenvolvido. São ainda apresentados e discutidos os resultados de resistência estática e das constantes elásticas dos materiais em estudo.

O quarto capítulo apresenta e discute os resultados da Tenacidade à Fratura Interlaminar para solicitações de carga em Modo I, Modo II e Modo Misto I/II.

No quinto capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes ao comportamento à fadiga para solicitações cíclicas de tração e de flexão em três pontos dos materiais em estudo.

No sexto capítulo são apresentados modelos numéricos desenvolvidos para análise da delaminação em compósitos, usando elementos de interface coesivos.

O sétimo capítulo contempla as conclusões finais e algumas propostas de investigação adicional.



## **CAPÍTULO 2**

### ***COMPÓSITOS REFORÇADOS COM NANOPARTÍCULAS***

*No capítulo que se segue é apresentada uma revisão bibliográfica no que concerne aos compósitos reforçados com nanopartículas. São abordados temas como: caracterização dos constituintes, técnicas de dispersão das nanopartículas na matriz e processos de fabrico. São ainda apresentados resultados de trabalhos de investigação resultantes dos efeitos do nano-reforço da matriz sobre o comportamento mecânico com diferentes formas de solicitação.*

## **2.1. Introdução**

Diversos estudos nos últimos anos têm mostrado as potenciais melhorias nas propriedades de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras, conseguidas com a dispersão na matriz de nanopartículas como nano-argila, nanotubos de carbono ou nanofibras de carbono.

A vantagem dos reforços em nano-escala em comparação com os reforços em micro-escala está relacionada com a elevada área de superfície, que pode atuar como interface para a transferência de tensão entre matriz e fibras. Uma das desvantagens da utilização de nanopartículas como elemento estrutural de reforço em polímeros é a dificuldade em perceber como os diferentes parâmetros influenciam as suas propriedades. Propriedades das nanopartículas como quantidade, orientação, dispersão, grau de impregnação, adesão interfacial na matriz entre outras são decisivas para se obterem materiais compósitos de elevado desempenho.

A modificação de resinas de epóxico com a adição de nanopartículas pode conferir aos materiais compósitos convencionais, propriedades superiores, tais como o aumento das temperaturas de transição vítrea, menores valores da constante dielétrica e significativos aumentos dos valores das principais propriedades mecânicas. Alguns estudos têm mostrado resultados significativos nas propriedades físico-mecânicas de compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras, pela ação da dispersão de nanopartículas na matriz. Da literatura existente, verifica-se porém um esforço considerável na síntese e processamento de polímeros reforçados com nanopartículas (nanocompósitos), mas relativamente pouco trabalho tem sido desenvolvido no sentido de estudar os efeitos da adição de nanopartículas sob as principais propriedades mecânicas dos compósitos convencionais de fibras.

## **2.2. Definição, classificação e características**

Compósitos são materiais constituídos por duas ou mais fases, em escala macroscópica, cujas características e propriedades mecânicas são diferentes daquelas apresentadas, individualmente, por cada um de seus componentes. Estruturalmente os compósitos são formados por uma matriz e por um reforço. A matriz é geralmente composta por um material com tenacidade e ductilidade maiores e resistência mecânica e rigidez menores. O reforço, por outro lado, é formado por um material mais rígido e resistente, porém, com menores

tenacidade e ductilidade. Em virtude de interações químicas ou outros efeitos do processo, é verificada uma fase adicional, denominada interface, responsável pela transferência de cargas das fibras para a matriz.

Neste trabalho estudam-se materiais compósitos de matriz polimérica. As propriedades de um compósito dependem, portanto, das características de cada um de seus constituintes ou fases, da sua geometria, orientação e distribuição. Deste modo, por meio da combinação de componentes, um novo material pode ser criado, realçando as características desejáveis e minimizando as indesejáveis. As propriedades mecânicas de um polímero reforçado são determinadas em primeiro lugar pelas propriedades do reforço seguidas pelas propriedades da matriz polimérica, natureza e força da ligação interfacial. A magnitude da ligação interfacial é em muito afetada pela área interfacial. Assim, partículas com dimensões nanométricas podem apresentar um elevado potencial para melhorar as propriedades da matriz mesmo quando incorporadas em pequenas quantidades, sem comprometer outras propriedades.

As características do reforço, tais como o tipo, geometria e orientação são informações importantes na classificação dos compósitos. Considerando estes parâmetros, os compósitos podem ser classificados como particulados, de fibras contínuas ou de fibras curtas. Cada uma dessas configurações resulta em propriedades específicas que determinam as possibilidades de aplicação do compósito. A figura 2.1 mostra o organograma de classificação dos compósitos com base na geometria dos seus componentes estruturais, separando-os em compósitos reforçados por fibras e reforçados por partículas. Os compósitos particulados são formados por partículas de várias dimensões e formas, dispersas aleatoriamente na matriz. Em virtude da dispersão aleatória das partículas na matriz, os compósitos particulados são considerados materiais quase homogêneos e quase isotrópicos. Os compósitos de fibras curtas são formados por pequenas fibras ou por “whiskers” dispersas de modo orientado ou aleatório na matriz. Ainda que consideradas curtas, estas fibras possuem elevada relação comprimento/diâmetro e quando dispersas de modo orientado, o material pode ser ortotrópico, transversalmente ortotrópico ou até mesmo anisotrópico.

Os compósitos de fibras contínuas também são conhecidos como compósitos de fibras longas. As fibras longas apresentam maior relação comprimento/diâmetro, quando comparadas com as fibras curtas, sendo mais eficientes em termos de rigidez e resistência mecânica. Nos compósitos de fibras longas, as fibras podem estar alinhadas em paralelo, em

direções perpendiculares ou orientadas ao longo de várias direções formando estruturas do tipo unidirecional, bidirecional ou multidirecional, respectivamente. Cada uma destas configurações resulta em propriedades específicas que determinam as possibilidades de aplicação do compósito.

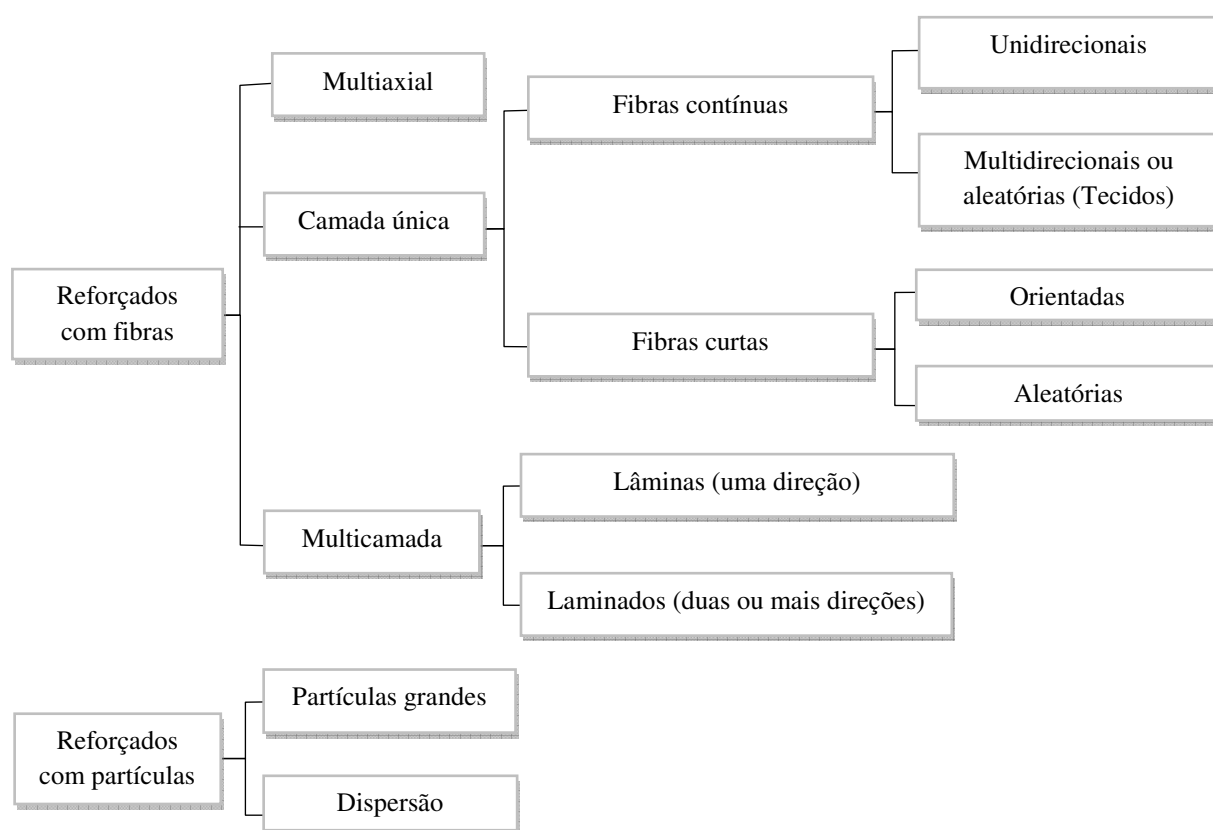


Figura 2.1. Classificação de compósitos quanto à morfologia de reforço.

### 2.3. Constituintes dos compósitos

Geralmente as propriedades de um compósito são funções complexas de vários parâmetros. Os constituintes interagem normalmente de modo sinérgico na definição das propriedades do compósito, que normalmente não obedecem à regra das misturas. As características químicas e de resistência da interface entre as fibras e a matriz do compósito são particularmente importantes para determinar as propriedades do mesmo.

Uma característica dos compósitos é a sua anisotropia, e o compósito é dito ser anisotrópico quando as suas propriedades mecânicas, físicas, térmicas ou elétricas num ponto do material variam em função da direção. Em componentes fabricados a partir de compósitos

reforçados por fibras contínuas, como laminados unidirecionais, bidirecionais ou multidirecionais, a presença da anisotropia pode trazer benefícios. Pois, pode-se planejar de modo que a maior resistência do componente aconteça na direção em que se verifique a tensão máxima em serviço. De facto, a vantagem principal destes compósitos está na habilidade de controlar a anisotropia do componente através do projeto e do fabrico.

O sucesso da incorporação de nano-reforços como nanotubos de carbono ou nano-argilas, em compósitos convencionais de tecido fibra de vidro/epóxico, é influenciado por parâmetros que devem ser equacionados e controlados aquando da seleção dos constituintes, preparação e fabrico do compósito. O desempenho mecânico do compósito laminado está relacionado com os efeitos multi-escala dos reforços e parâmetros como: características dos constituintes, estado de dispersão dos nano-reforços na matriz, viscosidade da resina, taxa de cura, molhagem e permeabilidade do tecido.

### ***2.3.1. A resina de epóxico como matriz***

Na seleção da resina para fabrico de um compósito os principais fatores a considerar são: viscosidade, interação reforços/resina (molhagem e adesão), cinética de cura, custo e capacidade de processamento. A viscosidade e a cinética de cura são importantes no processamento e a interação fibra/resina está relacionada com o desempenho do compósito.

Segundo Chen *et al.*, (2007), dentro das resinas termoendurecíveis, as resinas de epóxico são amplamente utilizadas em compósitos híbridos numa vasta gama de aplicações industriais devido às suas excelentes propriedades mecânicas e químicas. Apresentam alta resistência à tração e compressão e boa resistência química a solventes, além de baixo custo e facilidade de processamento. Estas propriedades mecânicas e químicas superiores são resultado do processo de cura, em que a resina de baixa massa molar é transformada num polímero de infinita massa molar com uma estrutura em rede tridimensional envolvendo segmentos da resina e do agente de cura (Riegel *et al.*, 1999). O processo de cura pode ser iniciado pelo uso de diversos agentes de cura ou endurecedores, como as aminas (alifáticas e aromáticas), anidridos, isocianatos e resinas de amino formaldeído (Thomas, 2007). Contudo, as propriedades da resina curada dependem extensivamente da estrutura da resina e do endurecedor utilizado, da extensão de cura, além do tempo e da temperatura de cura (Zhang *et al.*, 2006). As resinas de epóxico apresentam grande variedade de formulações químicas, a

maior parte baseadas no diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). Como vantagens adicionais citam-se a elevada resistência mecânica, resistência química, resistência à abrasão, boas propriedades de adesão à fibra, processo de cura sem libertação de voláteis, boa estabilidade dimensional em resultado da sua baixa contração (2% a 3%), boa fluidez, baixa absorção de água, facilidade de processamento e temperaturas de funcionamento típicas entre 100 a 220°C. O produto curado tem boa resistência física, porém apresenta estabilidade térmica e resistência à flamabilidade relativamente baixas (Jain 2003). A Figura 2.2 mostra a estrutura química de uma resina DGEBA.

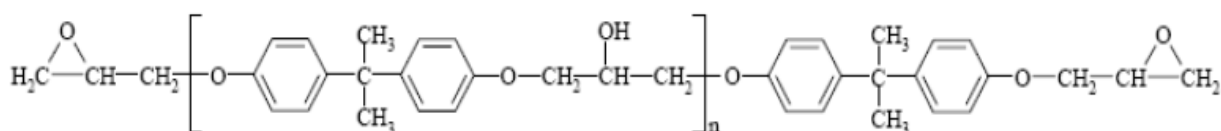


Figura 2.2. Estrutura química da resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

De acordo com Ci e Bai (2006), as pesquisas mais recentes na área de compósitos que utilizam nano-reforços focam-se extensivamente na utilização de resinas epoxídicas como matriz. Por exemplo, Moniruzzaman *et al.*, (2006) prepararam nanocompósitos de nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) e resina de epóxido pela mistura dos SWCNT, previamente dispersos num solvente, na resina de epóxido através de forte agitação mecânica e posterior tratamento da mistura por aquecimento antes da adição do endurecedor. Estes pesquisadores observaram um aumento de 17% no módulo de flexão, e de 10% na resistência à flexão com a adição de apenas 0,05% em peso de nanotubos na resina de epóxido.

### 2.3.2. As fibras de vidro como reforço

Uma grande variedade de materiais de reforço e de matrizes estão hoje disponíveis para o uso em materiais compósitos. A seleção de um reforço e de uma matriz para um compósito não é arbitrária, uma vez que as duas ou mais fases devem ser escolhidas equacionando a eficiência desejada para o material.

Sob o ponto de vista de resistência mecânica, as fibras são os principais componentes utilizados para se fazer o reforço nos materiais compósitos, embora outras geometrias de

reforços também possam ser utilizadas para este mesmo fim. As principais razões para esta utilização mais disseminada das fibras são três:

*Tamanho do reforço:* Quanto menor o tamanho de um material, menor o número médio de defeitos na sua secção transversal e maior a probabilidade de suportar carregamentos mecânicos, ou seja, maior a sua resistência.

*Efeito microestrutural:* Certos materiais ao serem processados para se tornarem fibras podem ter a sua estrutura cristalina ou molecular orientada no sentido longitudinal (de fiação) aumentando a resistência da fibra obtida.

*Efeito geométrico:* A forma geométrica de uma fibra possui uma relação, área de contacto/volume muito alta.

Assim sendo, a fibra tem uma maior capacidade para suportar os carregamentos impostos do que a matriz, que é menos resistente. Esta capacidade é tanto maior quanto maiores forem, a relação comprimento/diâmetro da fibra e a adesão interfacial entre fibra e matriz. As fibras de vidro constituem o tipo de reforço mais utilizado no fabrico de materiais compósitos. As razões para a sua utilização são atribuídas à conjugação de várias características destas fibras, tais como: boa adesão fibra-matriz; elevada resistência mecânica específica; boas propriedades dielétricas; incombustibilidade; estabilidade dimensional e boa resistência aos agentes químicos. Além disso, apresentam preços competitivos, disponibilidade, boa manipulação, facilidade de processamento, elevada relação propriedade/custo e uma elevada resistência mecânica.

As fibras de vidro possuem uma estrutura amorfa e são compostas basicamente por sílica, contendo diversos outros óxidos como, por exemplo, óxidos de cálcio, de boro, de sódio, de alumínio e de ferro. Estas fibras são produzidas com diferentes composições químicas e, conseqüentemente, possuem diferentes propriedades mecânicas e químicas. A temperatura de fusão depende da composição, aproximando-se dos 1260 °C. As fibras de vidro são submetidas a tratamentos superficiais, que variam consoante o fim a que se destinam. Com base na composição e aplicação, as fibras de vidro podem ser classificados em diferentes tipos: A, E, S e R. Assim a fibra do tipo A, fortemente alcalina foi sendo substituída pela fibra do tipo E, um vidro borosilicato com baixas quantidades de compostos alcalinos. Este tipo de fibra predomina em compósitos de matriz polimérica por causa das suas elevadas

propriedades de isolamento elétrico, boa resistência à humidade e elevadas propriedades mecânicas. A fibra de vidro do tipo S caracteriza-se por uma maior resistência ao calor, boa resistência à tração e elevado módulo de Young, sendo porém de custo mais elevado. Outras fibras especiais de vidro, como AR ou R, possuem melhor resistência química. Por outro lado, o teor alcalino é o principal parâmetro responsável pela resistência ao envelhecimento. Fibras com teores alcalinos inferiores a 14% apresentam alterações menos significativas em contacto com agentes atmosféricos ou químicos particularmente desfavoráveis. O diâmetro típico das fibras de vidro varia entre 10  $\mu\text{m}$  a 12  $\mu\text{m}$  e a densidade é de cerca de 2,5  $\text{g/cm}^3$ . Além disso, o módulo de Young das fibras de vidro varia entre valores de 50 GPa e 90 GPa, valores muito superiores aos apresentados pelos polímeros. Na tabela 2.1 são indicadas algumas propriedades das fibras de vidro do tipo E, S e R.

Tabela 2.1. Propriedades de alguns tipos de fibras de vidro.

Fibras			
Propriedade	Vidro E	Vidro S	Vidro R
Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	2,50	2,49	2,55
Módulo de Young (GPa)	73,0	85,5	86,0
Tensão de rotura (MPa)	3400	4580	4400
Deformação na rotura (%)	4,4	5,3	5,2
Coefficiente expansão térmica ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	5,0	2,9	4,0

O arranjo ou orientação das fibras entre si, a sua concentração e a sua distribuição têm uma influência significativa sobre a resistência e sobre outras propriedades dos compósitos reforçados com fibras. Em relação à orientação das fibras são possíveis diferentes configurações como representado na figura 2.3. Normalmente, as fibras contínuas estão alinhadas, enquanto as fibras descontínuas podem estar alinhadas, orientadas aleatoriamente ou parcialmente orientadas. A maior parte dos compósitos de fibras contínuas tem reforço no plano, isto é, as fibras distribuem-se em planos perpendiculares à espessura da peça. O reforço



pode ser sob a forma de fibras contínuas unidirecionais ou de tecidos bidirecionais que possuem feixes de fibras em direções perpendiculares. No primeiro caso, a rigidez e resistência na direção das fibras, são particularmente elevadas. Todavia, nas direções perpendiculares a eficácia do reforço é reduzida e as propriedades são fortemente condicionadas pela matriz. Esta debilidade pode ser compensada no plano através da utilização de laminados multidirecionais, dotados de camadas com diferentes orientações. Contudo, as propriedades permanecem relativamente fracas na direção da espessura. Os tecidos adaptam-se melhor a configurações estruturais nas quais há curvatura e, além disso, são baratos e de fácil manuseamento. A quantidade de fibras em cada direção pode variar, gerando diferentes padrões de entrelaçamento. Por exemplo, num tecido unidirecional, as fibras são arranjadas de modo que cerca de 95% destas se apresentem na direção 0°. Porém, num tecido plano, as fibras nas direções 0° e 90° estão igualmente distribuídas. Quanto aos tecidos multidirecionais, apresentam melhores propriedades no plano transversal quando comparados com as lâminas unidirecionais, no entanto, apresentam baixo módulo de elasticidade, em consequência das suas ondulações ao longo da trama.

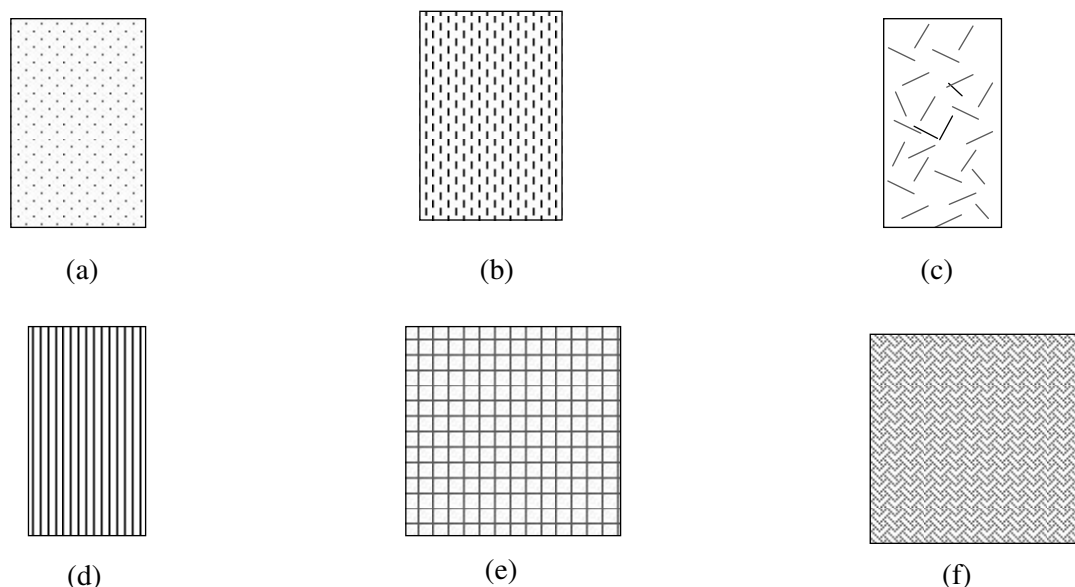


Figura 2.3. Compósitos reforçados com: (a) partículas aleatórias; (b) fibras descontínuas unidirecionais; (c) fibras descontínuas aleatórias; (d) fibras contínuas unidirecionais; (e) fibras contínuas "crossply" e (f) fibras contínuas multidirecionais.

Os laminados são constituídos pelo empilhamento de camadas unidirecionais ou de camadas reforçadas por tecidos, com fibras colocadas em diferentes orientações. As propriedades efetivas dos laminados podem variar com a orientação, espessura e sequência de empilhamento das camadas individuais. Os laminados cujos empilhamentos são simétricos não apresentam acoplamento de componentes mecânicas em tração com componentes de corte e/ou componentes de torção, enquanto laminados não simétricos apresentam. Por esta razão, os empilhamentos simétricos são os mais utilizados, pois oferecem uma resposta mecânica mais uniforme do que os laminados não simétricos. Alguns tipos de empilhamentos podem gerar uma classe de laminado muito importante e muito comum que é chamada de quase-isotrópica. Neste caso, a resposta elástica efetiva destes laminados, no seu respetivo plano, é isotrópica. Pelo que já foi descrito, pode-se notar que é muito importante explicitar para cada laminado a correta sequência de empilhamento.

Uma lâmina de um compósito é constituída pelas fibras de reforço envolvidas por uma matriz, logo é um material heterogéneo. Porém, é possível representá-la como um material homogéneo determinando as suas propriedades com base nas propriedades dos seus constituintes. O material homogéneo equivalente é geralmente assumido como ortotrópico. Para descrever as propriedades mecânicas de uma lâmina ortotrópica no seu plano são necessárias quatro propriedades de rigidez elástica (constantes elásticas). Essas propriedades mecânicas são o módulo de Young na direção das fibras de reforço ( $E_1$ ), o módulo de Young transversal à fibra de reforço ( $E_2$ ), o módulo de corte no plano ( $G_{12}$ ) e o coeficiente de Poisson no plano ( $\nu_{12}$ ).

Com o objetivo de obter um elevado desempenho mecânico, pode ser recomendável a utilização simultânea de mais de uma fibra de reforço, ou então a utilização de lâminas de fibras contínuas reforçadas por partículas, nanopartículas ou fibras descontínuas.

## **2.4. Nanocompósitos de matriz polimérica**

### **2.4.1. Introdução**

Nanocompósitos poliméricos são materiais formados pela combinação de uma mistura íntima de uma fase formada pela matriz polimérica com uma fase inorgânica, dispersa na forma de partículas que tenham dimensões da ordem de nanômetros. A interação entre as cadeias poliméricas e as nanopartículas confere aos nanocompósitos propriedades superiores às apresentadas pelos polímeros convencionais (Li e Zhong, 2011). Por outro lado, a combinação da matriz polimérica com reforços inorgânicos, em que pelo menos uma dimensão se apresenta em escala nanométrica pode conferir melhores propriedades mecânicas ao compósito. Propriedades tais como rigidez, resistência à tração, resistência ao corte interlaminar, tenacidade e vida de fadiga podem ser melhoradas, mantendo a facilidade de processamento e baixa densidade da resina. Pode ainda permitir uma combinação de propriedades adicionais, como redução do coeficiente de expansão térmica, aumento da condutibilidade elétrica e redução da permeabilidade a gases. Esta combinação de propriedades pode conduzir a um compósito denominado de multifuncional.

Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais devido às dimensões reduzidas apresentadas pelos seus componentes de reforço, denominados de nanopartículas, ou nano-reforços. As propriedades mecânicas de um polímero reforçado com nanopartículas são determinadas pelas propriedades do nano-reforço bem como pelas propriedades da matriz polimérica, natureza e força da ligação interfacial. A intensidade da ligação interfacial é em muito afetada pela área superficial. Assim, uma elevada área de superfície específica está relacionada com uma grande área de interação, ou interfacial, com a matriz (Miller *et al.*, 2010). Uma vez que importantes interações químicas e físicas dependem da interface, a formação de nanocompósitos poliméricos, pela incorporação de uma pequena fração volumétrica de nanopartículas à matriz, resulta em propriedades mecânicas superiores, substancialmente diferentes das apresentadas pelos polímeros (Li e Zhong, 2011).

Têm sido experimentadas diversas nanocargas inorgânicas e orgânicas na produção de nanocompósitos como, por exemplo, nano-argilas e nanotubos de carbono (Pezzin *et al.*, 2011). Estas cargas inorgânicas são objeto de estudo desta dissertação, e serão abordadas nas secções que se seguem.

## 2.4.2. Nanopartículas

### 2.4.2.1. Classificação e características

As nanopartículas podem ser classificadas de acordo com seu tamanho e forma em três categorias principais: nanofibras e nanotubos, nanopartículas lamelares e nanopartículas tridimensionais, conforme representado na figura 2.4 (Ajayan *et al.*, 2003).

As nanofibras e nanotubos são nanopartículas com diâmetros menores que 100 nm e valores de razão de aspecto (razão entre comprimento e diâmetro) compreendidos entre  $10^2$  e  $10^6$ . Assim, estas nanopartículas apresentam-se sob a forma de estruturas alongadas. Os nanotubos de carbono são os principais representantes desta categoria. As nanopartículas lamelares são caracterizadas pela estrutura em forma de folha com apenas uma dimensão em escala nanométrica e espessura da ordem de 1 nm. As principais nanopartículas que formam essa classe são os silicatos lamelares e as nanolâminas de grafite. As partículas tridimensionais, como por exemplo, a sílica, são relativamente equiaxiais e a sua maior dimensão é menor que 100 nm.

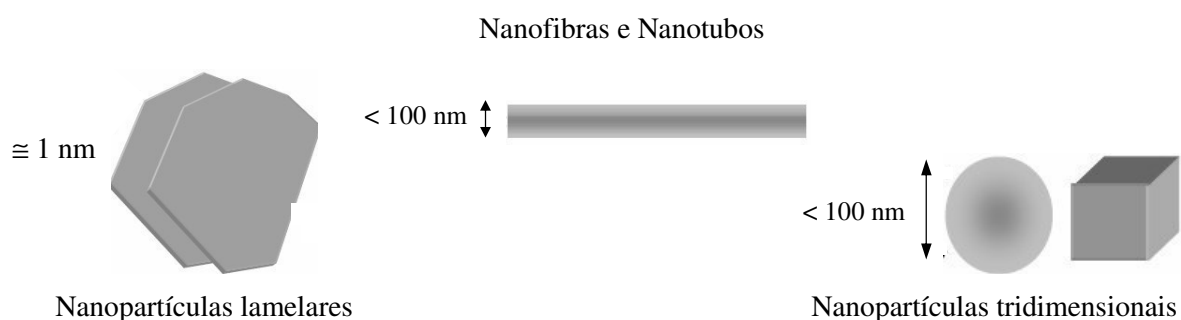


Figura 2.4. Representação esquemática de reforços nanométricos.

### 2.4.2.2. Nano-argila

Dentro da gama de nanopartículas disponíveis para a produção de nanocompósitos poliméricos, os silicatos lamelares são considerados nanopartículas de alto poder comercial, tendo, na primeira década do século XXI, a maior participação na produção de nanocompósitos poliméricos (Velmurugan e Mohan, 2009). Entre os silicatos lamelares de

maior aceitabilidade encontramos a montmorilonita (MMT) devido ao seu baixo custo, elevada área de superfície, boa capacidade de laminação, e ainda resistência das partículas a solventes, altas temperaturas e atrito (Kornmann *et al.*, 2005).

A Montmorilonita é o nome dado à argila que foi identificada por Knight em 1896 em Montmorillon, uma cidade na região de Poitou, França (argilas que possuem alto teor do argilomineral montmorilonita). Possui uma estrutura cristalina formada por duas folhas de tetraedros de silicatos que partilham um dos vértices com uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio como representado na figura 2.5.

O empacotamento das camadas é resultado de forças de Van der Waals, deixando entre as folhas um espaço vazio denominado galeria interlamelar, a qual tem um espaçamento médio da ordem de 1 nm. Os átomos de  $\text{Si}^{+4}$  nas posições tetraédricas são substituídos por  $\text{Al}^{+3}$  e os átomos de  $\text{Al}^{+3}$  nas posições octaédricas por  $\text{Mg}^{+2}$  ou  $\text{Fe}^{+2}$ , o que causa uma deficiência da carga na estrutura cristalina e provoca um potencial negativo na superfície da argila. Este potencial negativo é compensado pela adsorção de cátions na superfície. Estes cátions, uma vez hidratados, podem ser trocados por sais orgânicos, como por exemplo, os sais de amônio quaternário, que tornam organofílica a superfície da argila permitindo a intercalação de monômero ou polímero. A quantidade total de cátions adsorvidos na argila é denominada de capacidade de troca iônica.

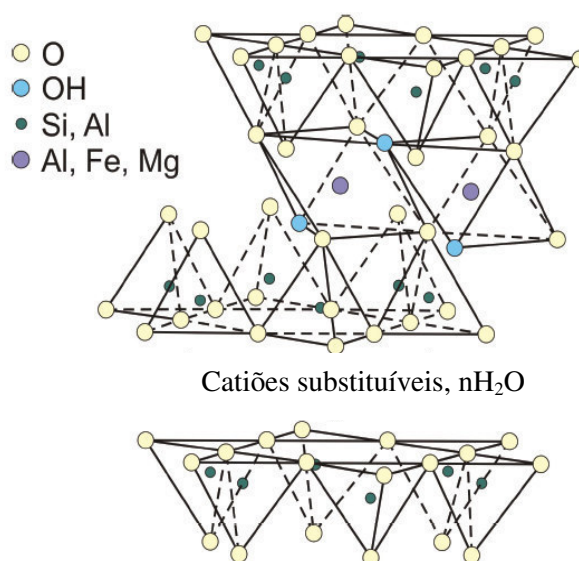


Figura 2.5. Estrutura molecular da montmorilonita.

A preparação da montmorilonita é geralmente feita com a técnica de troca de íons. A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação por um determinado período. Em seguida, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido. Uma representação esquemática da preparação de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions é ilustrada na figura 2.6.

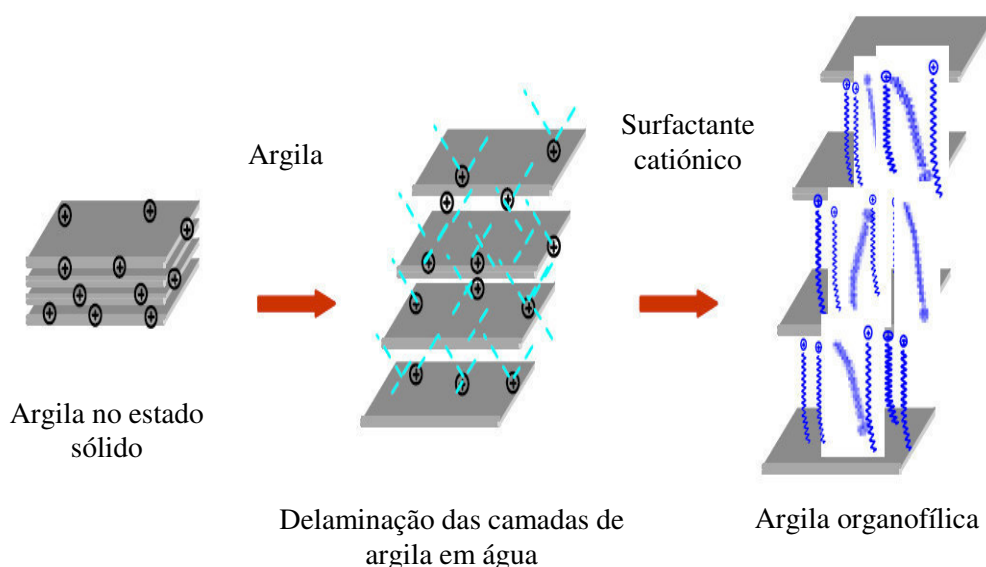


Figura 2.6. Representação esquemática da troca de cátions em argila.

Não existem condições de processamento definidas para preparação das argilas organofílicas. O procedimento de organofilização da argila é a etapa chave para que ocorra uma dispersão e esfoliação com sucesso das partículas de argila na matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila mais compatível com polímeros orgânicos, e o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. As argilas organofílicas utilizadas no fabrico de nanocompósitos e microcompósitos são importadas e têm um custo relativamente elevado para o mercado nacional. As principais empresas que produzem argilas organofílicas são: Southern Clay, Nanocor, Süd-Chemie e Laviosa, com as respectivas linhas comerciais, Cloisite<sup>®</sup>, Nanomer<sup>®</sup>, Nanofil<sup>®</sup> e Dellite<sup>®</sup>.

#### 2.4.2.3. Nanotubos de carbono

O carbono é um dos elementos químicos mais interessantes e dos mais abundantes na natureza. A capacidade do átomo de carbono formar ligações com átomos diferentes e também com ele próprio, é responsável pelo grande número de estruturas formadas por este elemento. As estruturas formadas pelo carbono podem apresentar diferentes geometrias, hibridizações e complexidades. A grafite e o diamante foram as primeiras formas alotrópicas do carbono no estado sólido a serem conhecidas. Posteriormente, Kroto *et al.*, (1985) obtiveram em laboratório uma terceira forma com um arranjo de 60 átomos de carbono unidos através de ligações covalentes ( $C_{60}$ ). Esta estrutura com 32 faces (12 pentágonos e 20 hexágonos), lembrando uma bola de futebol foi desenhada pelo arquiteto Buckminster Fuller, de onde nasceu o nome de “buckyball”. Mais tarde, surgiram moléculas similares como a  $C_{36}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ , entre outras, que juntamente com a “buckyball” foram reconhecidas como uma nova forma alotrópica do carbono designada por fulerenos. Recentemente, André Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, Reino Unido, foram agraciados com o prêmio “Nobel da Física 2010”, devido ao seu trabalho com o grafeno. No final de 2004, estes investigadores utilizaram fita-adesiva para esfoliar a superfície da grafite e assim obter um material bidimensional com a espessura de um átomo (Novoselov *et al.*, 2004).

Em 1991, Ijima, ao tentar obter fulerenos, descobriu por acaso que os átomos de carbono podiam também organizar-se em tubos longos, cilíndricos e concêntricos. Inicialmente, os tubos obtidos foram chamados de “buckytubes”, passando posteriormente a serem conhecidos como nanotubos de carbono (Ijima, 1991). Desde a sua descoberta, os nanotubos de carbono têm atraído a atenção da comunidade científica sobretudo devido às excelentes propriedades mecânicas e elétricas apresentadas. Os nanotubos de carbono (CNT) não são mais do que folhas de grafeno enroladas sobre si mesmas, em que as extremidades podem ou não ser fechadas, formando uma cavidade oca. As camadas de grafite concêntricas distanciadas entre si de 0.34 nm caracterizam os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT). Mais tarde, foram produzidos os nanotubos de carbono de parede simples, ou seja, um nanotubo de carbono com apenas uma folha de grafeno enrolada sobre si mesma, podendo ser ou não fechada nas suas extremidades.

A figura 2.7 mostra alguns exemplos de formas que os nanotubos de carbono, embora atualmente exista uma ampla variedade de nanotubos de carbono.

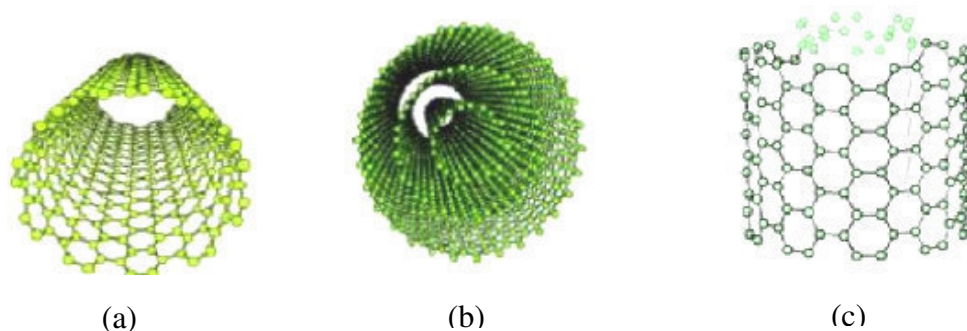


Figura 2.7. Estrutura de nanotubos de carbono: (a) parede simples; (b) parede múltipla; (c) parede dupla.

Os métodos utilizados na produção dos CNT têm sido diversos, no entanto, os principais são: descarga por arco elétrico (Iijima, 1991), ablação por laser (Guo *et al.*, 1995) e deposição química a vapor (CVD). Cada um destes métodos apresenta vantagens e desvantagens conduzindo a materiais de natureza diferente. Os dois primeiros métodos utilizam a vaporização do carbono a partir de um precursor sólido, normalmente grafite de alta pureza e a deposição dos nanotubos formados numa extremidade mais fria da câmara. A temperatura necessária para a vaporização situa-se entre os 3000 °C e 4000 °C, que é próxima da temperatura de fusão da grafite. Os CNT obtidos por laser com estes dois métodos têm a vantagem de possuir uma melhor qualidade estrutural, no entanto as restrições operacionais destes sistemas impõem limitações à produção de CNT em grande escala, como por exemplo condições de vácuo de modo a prevenir a formação de iões indesejados na alta temperatura utilizada na descarga por arco. Essas condições operacionais são complexas e onerosas em escalas maiores de produção que a laboratorial. Por outro lado, os elétrodos de grafite têm de ser substituídos continuamente em função dos diversos ciclos de produção, pelo que estas técnicas não podem ser operadas de forma contínua. A produção de CNT com um certo grau de pureza pelos métodos referidos requer a realização de etapas de purificação, já que o material bruto obtido contém além dos CNT, impurezas como fulerenos, carbono amorfo e partículas metálicas. As etapas de purificação referidas são potencialmente geradoras de defeitos nos nanotubos.



O método de descarga por arco baseia-se na geração de um arco elétrico entre dois eletrodos cilíndricos de grafite, com diâmetro entre 6 e 10 mm, numa câmara de aço, sob atmosfera inerte de hélio ou argon, a pressão reduzida. Os eletrodos de grafite (ânodo e cátodo) são mantidos a uma distância suficientemente pequena ( $< 1$  mm), para que a corrente elétrica passe, e desta forma, gere um plasma entre eles. A alta temperatura produzida ( $> 3000$  °C) leva a que a grafite seja sublimada, do eletrodo positivo (ânodo) e depositada no eletrodo negativo (cátodo) ou nas paredes da câmara, formando assim os nanotubos e outros subprodutos de carbono, como fulerenos, carbono amorfo e fuligem. Este método possibilita tanto a produção de SWCNT como de MWCNT. No entanto, para obtenção de SWCNT os eletrodos devem ser dopados com uma pequena quantidade de catalisadores metálicos como Fe, Co, Ni ou Mo. O método de ablação por laser apresenta semelhanças em alguns aspetos com o método de descarga por arco. O carbono é vaporizado da superfície de um bastão sólido de grafite ( $d \cong 1,25$  cm) num fluxo de hélio ou argon com velocidade de 0,2 cm/s a 2 cm/s e pressão de 500 torr (Guo *et al.*, 1995). A grafite é colocada no interior de um tubo de quartzo e o tubo é colocado num forno com forma tubular com temperatura controlada. Depois de fechar o tubo de quartzo este é evacuado ( $P < 10$  torr) e a temperatura é elevada para 1200 °C. O tubo é então preenchido com o gás inerte e o laser é focalizado sobre o alvo de grafite, com o auxílio de lentes, para produzir um “spot” de 3 mm a 6 mm. O laser varre toda a superfície do alvo de grafite de modo a manter uma superfície de vaporização sempre lisa e uniforme. O fluxo de gás inerte arrasta as espécies de carbono geradas, na região de alta temperatura, as quais são depositadas num coletor cónico de cobre, arrefecido a água, localizado na extremidade oposta do tubo de quartzo. As limitações das técnicas do método de descarga por arco e ablação por laser resultaram no desenvolvimento da técnica CVD, muito utilizada principalmente para fins comerciais. Os nanotubos são formados pela reação da decomposição de um gás ou vapor precursor, na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte. Desta forma, os CNT são nucleados e crescem pela deposição contínua de átomos de carbono provenientes da decomposição do precursor. Este é um método mais barato e requer temperaturas relativamente baixas, entre 500 °C e 1000 °C, quando comparado aos métodos citados anteriormente. Além disso, permite a produção em larga escala e pode ser operado continuamente, já que há uma alimentação contínua da fonte de carbono pelo fluxo

de gás resultando num produto final de maior pureza, minimizando assim as subseqüentes etapas de purificação.

As propriedades dos CNT estão diretamente ligadas à direção de enrolamento da folha de grafeno. Assim, com o arranjo certo dos átomos de carbono, pode-se obter um CNT com uma resistência 100 vezes superior a um aço e com um sexto do seu peso. São diversas as possibilidades de direção de enrolamento para a folha de grafeno, dando origem ao nanotubo de carbono. Assim a estrutura dos CNT é descrita em termos da quiralidade do tubo a qual é definida por um vetor  $\vec{C}$  e um ângulo quiral  $\theta$ , (figura 2.8).

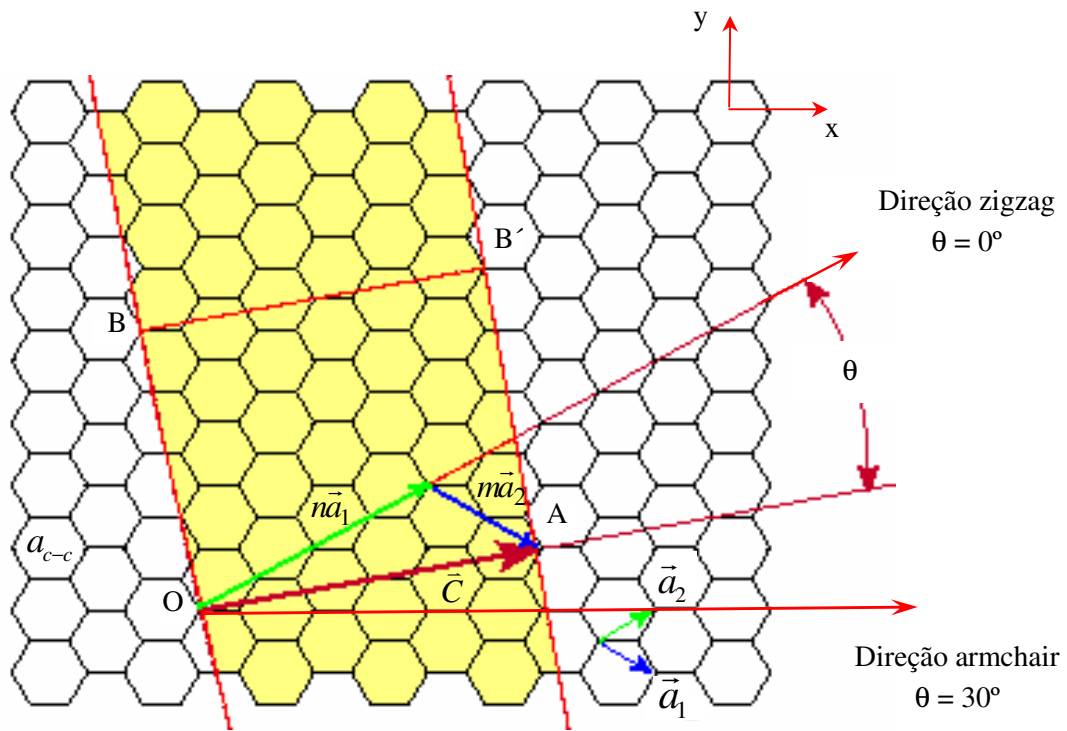


Figura 2.8. Representação do plano de grafeno com vetor quiral,  $\vec{C}$  e o ângulo quiral,  $\theta$ .

O vetor quiral  $\vec{C}$  é definido pela seguinte equação:

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são vetores unitários do retículo do grafeno,  $n$  e  $m$  são números inteiros aplicados na direção xy na camada do grafeno. A relação entre os dois vetores  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e o

parâmetro de rede  $a$  é definida pela equação 2.2, onde  $a_{c-c}$  é a distância da ligação carbono-carbono da folha de grafeno. Como a distância de ligação carbono-carbono em átomos com hibridização  $sp^2$  é de  $a_{c-c} = 1,42 \text{ \AA}$ , então o valor de  $a$  é dado por:

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{c-c} = \sqrt{3} \cdot (1.42) = 2.46 \text{ \AA} \quad (2.2)$$

O módulo do vetor quiral  $\vec{C}$  mede o comprimento da circunferência de uma secção reta no tubo, daí define-se o diâmetro do tubo em função do parâmetro de rede  $a$  e dos índices inteiros  $n$  e  $m$ :

$$d_t = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a \left( n^2 + m^2 + nm \right)^{1/2}}{\pi} \quad (2.3)$$

O ângulo quiral,  $\theta$  dos CNT é definido como o menor ângulo entre o vetor quiral  $\vec{C}$  e os vetores de base da rede do grafeno  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ :

$$\cos \theta = \frac{\vec{C} \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2 \left( n^2 + m^2 + nm \right)^{1/2}} \quad (2.4)$$

O vetor quiral  $\vec{C}$  conecta dois sítios cristalograficamente ativos equivalentes sobre camadas 2D do grafeno. O ângulo quiral é definido como um ângulo em relação à direção zigzag. Cada combinação de pares  $(n, m)$  gera uma forma distinta da folha de grafeno se enrolar, o que dá origem a CNT com quiralidades diferentes. Quando  $n=m \neq 0$  é formado um tubo do tipo armchair como mostra a figura 2.9 (a). Por outro lado é formado um tubo do tipo zigzag representado na figura 2.9 (b) se existe uma combinação de  $n \neq 0$  e  $m=0$ . Na figura 2.9 (c), são representados os nanotubos do tipo quiral, formados nas restantes combinações de  $n$ ,  $m$  e  $\theta$ , em que a direção do vetor quiral  $\vec{C}$  difere da dos eixos de simetria o que faz com que os átomos equivalentes da célula unitária fiquem alinhados numa espiral ao longo do tubo. A diversidade de combinações de configuração  $(n, m \text{ e } \theta)$ , é encontrada na prática e nenhum tipo

particular de tubo é preferencialmente formado. Em nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT), cada um dos cilindros pode possuir natureza distinta, sendo possível encontrar uma gama de combinações de  $n$ ,  $m$  e  $\theta$  pelo que não há um método específico para a formação de um tipo de nanotubo de carbono.

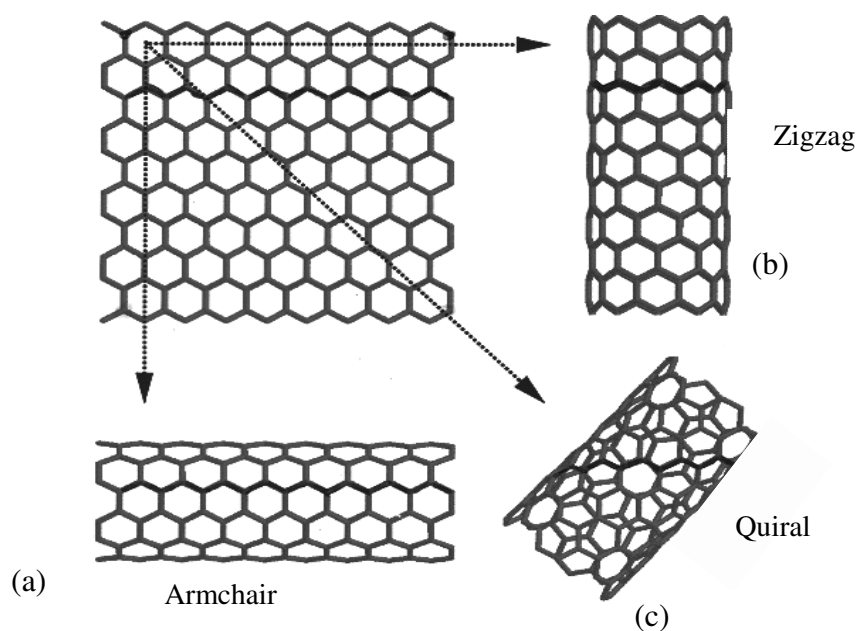


Figura 2.9. Estruturas dos CNT: (a)  $\theta=30^\circ$  armchair; (b)  $\theta=0^\circ$  zigzag; (c)  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  quiral.

As propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos CNT dependem de parâmetros como a força de ligação  $sp^2$  entre os átomos de carbono, diâmetro do tubo e quiralidade. A ligação covalente, a estrutura unidimensional única, o tamanho manométrico e a alta razão de aspecto que caracterizam os CNT, concedem propriedades notáveis a estes nanomateriais. A tabela 2.2 mostra algumas das propriedades teóricas e experimentais dos CNT de parede simples e de parede múltipla. As propriedades elétricas dos MWCNT perfeitos são muito próximas às dos SWCNT, devido ao fraco acoplamento entre os cilindros nos MWCNT. Por causa da estrutura eletrônica aproximadamente unidimensional, a condução elétrica em MWCNT e SWCNT ocorre sem espalhamento sobre longos comprimentos do nanotubo, permitindo a condução de elevadas intensidades de corrente elétrica sem grandes aumentos de temperatura (Javey *et al.*, 2003). Os CNT têm sido reconhecidos como um dos mais resistentes materiais disponíveis. É conhecido há muito tempo que a grafite tem um módulo de 1,06 TPa no plano

e, devido às ligações carbono-carbono  $sp^2$ , é esperado dos CNT uma rigidez similar. Como consequência, estudos numerosos têm-se focado na viabilidade da utilização dos CNT como nano-reforço para a obtenção de materiais leves (Coelho *et al.*, 2010).

Tabela 2.2. Propriedades dos CNT (Xie *et al.*, 2005).

Propriedade	SWCNT	MWCNT
Densidade específica ( $g.cm^{-3}$ )	0,8	1,8
Módulo de elasticidade (TPa)	$\cong 1$	$\cong 0,3$ a 1
Resistência à tração (GPa)	50 a 500	$\cong 10$ a 60
Resistividade ( $\mu\Omega.cm$ )	5 a 50	5 a 50
Expansão térmica ( $K^{-1}$ )	Desprezável	Desprezável
Estabilidade térmica no ar ( $^{\circ}C$ )	$> 700$	$> 700$
Estabilidade térmica no vácuo ( $^{\circ}C$ )	2800	2800
Área superficial específica ( $m^2/g$ )	10 a 20	10 a 20

#### 2.4.3. Técnicas de dispersão e adesão

Apesar dos avanços significativos que se têm verificado nos últimos anos na área dos nanocompósitos, as técnicas de fabrico são um dos aspetos a melhorar em muitos casos. As propriedades dos compósitos reforçados com nanopartículas dependem de parâmetros como: a técnica usada na dispersão das nanopartículas, o processo de purificação, a quantidade e o tipo de impurezas, as dimensões das nanopartículas, a razão de aspeto e a orientação. De acordo com Kuila *et al.*, (2010), os métodos mais utilizados para a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica são: polimerização “in situ”, intercalação por solução e intercalação por fusão.

No método da polimerização “in situ”, as nanopartículas são dispersas no monómero líquido do polímero. Com a adição do agente iniciador, a polimerização acontece por calor ou radiação (Potts *et al.*, 2011). Segundo Guo *et al.*, (2011), este método é considerado um dos

métodos mais eficientes utilizado na produção de nanocompósitos poliméricos de base epoxídica reforçados com nanopartículas de base carbono. Isto acontece porque, na polimerização “in situ”, são formadas ligações covalentes entre as nanopartículas e a matriz, resultando numa interface estável e, assim, com melhorias significativas das propriedades mecânicas (Ma *et al.*, 2010).

O método de intercalação por solução é baseado num sistema de solventes, no qual o polímero ou pré-polímero é solubilizado e as nanopartículas são misturadas. O solvente é retirado do polímero por intermédio de vácuo ou por precipitação (Potts *et al.*, 2011). Neste caso, o grau de esfoliação das nanopartículas na matriz polimérica é determinado pelo nível de esfoliação obtido antes e depois da incorporação do polímero. De acordo com Avila *et al.*, (2010), a intercalação por solução também tem sido utilizada na produção de nanocompósitos de resina epoxídica em pareceria com a polimerização “in situ”. No entanto, Moniruzzaman *et al.*, (2006) relataram problemas com a remoção total do solvente. A presença de excesso de solvente nos nanocompósitos pode alterar o processo de cura do material, e conduzir ao aparecimento de um material interfásico, comprometendo as propriedades térmicas e mecânicas do compósito. Por outro lado, de acordo com Rana *et al.*, (2011), as nanopartículas tendem a aglomerar-se, devido à baixa viscosidade do meio.

A intercalação por fusão é um método utilizado na produção de nanocompósitos de matriz polimérica termoplástica. Neste método, os polímeros termoplásticos são misturados mecanicamente às nanopartículas a temperaturas elevadas por meio de extrusão e injeção (Kalaitzidou *et al.*, 2007). Tendo em conta que não são utilizados solventes ou surfactantes, este método é considerado mais económico quando utilizado na produção de nanocompósitos.

As propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos nanocompósitos de matriz polimérica dependem da interação entre as nanopartículas/matriz e também do grau de dispersão destas nanopartículas no polímero (Kuilla *et al.*, 2010). Dependendo do grau de separação entre as nanopartículas, podem ser formadas três tipos de morfologias: estrutura particulada, estrutura intercalada ou estrutura esfoliada, conforme representado na figura 2.10.

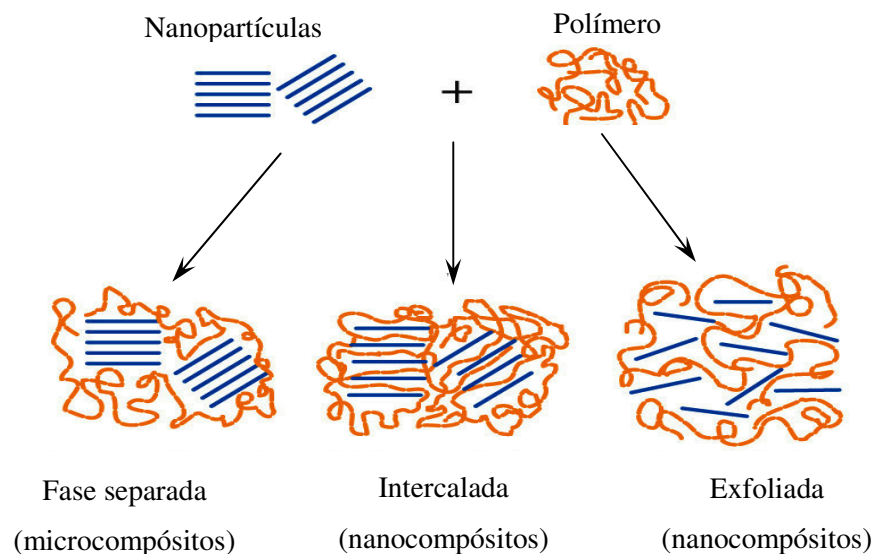


Figura 2.10. Representação esquemática dos tipos de estruturas que podem ser formadas com a dispersão de nanopartículas na matriz.

A figura 2.11 (a) mostra a estrutura particulada de um compósito em que as nanopartículas se mantêm num estado agregado, sem haver inserção das cadeias poliméricas entre as lâminas. Observa-se, portanto, uma separação de fases. Os compósitos desta categoria, em geral, apresentam propriedades semelhantes às dos microcompósitos convencionais. Por outro lado, na figura 2.11 (b) é mostrada a estrutura intercalada que se obtém quando algumas cadeias poliméricas se inserem de modo regular entre as lâminas que formam as nanopartículas, mantendo, um arranjo em paralelo. A estrutura do tipo esfoliado é mostrada na figura 2.11 (c). Este tipo de estrutura caracteriza-se por uma boa dispersão das lâminas de nanopartículas na matriz polimérica. Neste caso, as lâminas encontram-se totalmente separadas umas das outras.

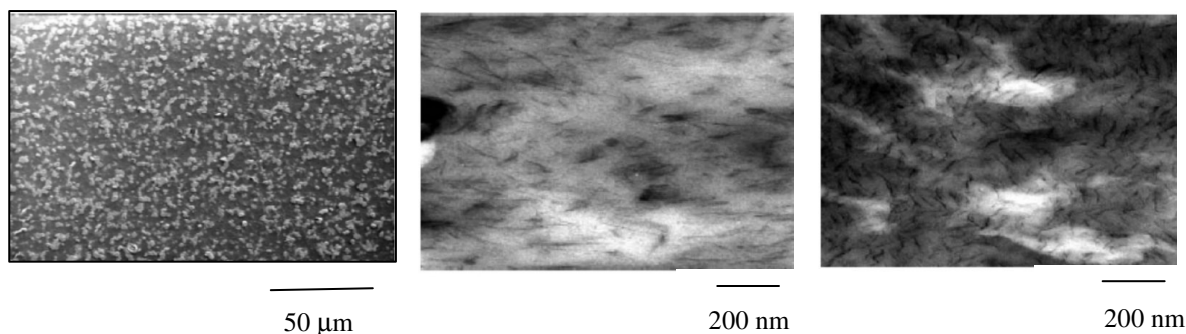


Figura 2.11. Estruturas em compósitos: (a) particulada; (b) intercalada e (c) exfoliada.

As propriedades mecânicas, como resistência à tração, módulo de elasticidade e tenacidade dos nanocompósitos poliméricos, estão relacionadas com o grau de dispersão das nanopartículas na matriz e com a estabilidade da interface entre o polímero e as nanopartículas. De acordo com Li e Zhong (2011), uma dispersão adequada numa ligação interfacial forte pode favorecer a transferência de cargas no nanocompósito. Assim, para uma mesma concentração de nanopartículas, os nanocompósitos com estrutura esfoliada apresentam melhores propriedades que os compósitos com estrutura intercalada. Este facto deve-se à interação individual das lâminas com a matriz e a uma maior superfície específica (Stankovich *et al.*, 2007). Sem uma dispersão adequada das nanopartículas, o potencial destes materiais para formar uma elevada área de interface com o polímero diminui. Além disso, os aglomerados de nanopartículas podem funcionar como “defeitos”, comprometendo as propriedades do material (Li e Zhong, 2011).

Os maiores desafios atuais na preparação de nanocompósitos que incorporam nanotubos de carbono estão em conseguir uma dispersão homogênea dos CNT na matriz, sem a destruição da integridade dos nanotubos. Assim, a falta de um efeito de reforço efetivo pode ser explicada pelas seguintes razões: uma é a falta de adesão interfacial, que constitui um parâmetro crítico para a transferência de tensão em compósitos. De facto, a superfície dos CNT é atómicamente lisa, o que pode limitar a transferência de tensão da matriz para o reforço. Outra razão é a pobre dispersão dos nanotubos na matriz polimérica (Fiedler *et al.*, 2006). Sem uma dispersão adequada, os aglomerados de CNT atuam como defeitos e não como reforço em muitos casos, prejudicando deste modo as propriedades mecânicas do compósito. A destruição dos aglomerados de nanotubos de carbono ou evitar a sua formação é um desafio para a ciência e tecnologia de compósitos reforçados com nanocargas e permitir assim a dispersão dos CNT individuais. A dispersão pode ser melhorada reduzindo o número e o tamanho dos aglomerados previamente ao fabrico do compósito. No entanto, esta preparação prévia dos CNT agregados conduz a uma perda irreversível da razão de aspeto, já que ao desfazer os aglomerados, os CNT são parcialmente quebrados.

Uma boa adesão interfacial é essencial para se conseguir uma transferência de tensão efetiva via corte ao longo da interface matriz/CNT, condição fundamental para a melhoria das propriedades do compósito pela micromecânica. Por outro lado, se o objetivo é melhorar as propriedades mecânicas de resinas termoendurecíveis, devem utilizar-se quantidades de CNT



com frações da ordem de 1% em massa ou superiores, o que resulta em graves problemas de dispersão. Na verdade, elevadas frações de CNT podem conduzir a soluções de viscosidades bem superiores às do solvente puro. Solventes comuns (de baixa massa molar) são sistemas de baixa viscosidade, quando comparados aos polímeros no estado emaranhado. Assim, a transferência de massa de uma solução com CNT é dificultada e consequentemente torna-se difícil conseguir uma mistura homogênea e uma boa dispersão na resina. Uma configuração alinhada dos CNT na matriz resulta numa maior eficiência de reforço. Geralmente, tanto a resistência como a rigidez dos compósitos que incorporam CNT alinhados são melhoradas.

Segundo modelos teóricos, quanto maior é a razão de aspeto da carga, menor será a concentração necessária para alcançar o limiar de percolação. A equação que se segue mostra uma relação simples entre razão de aspeto e a concentração de carga no limiar de percolação, (Balberg *et al.*, 1984).

$$\frac{L}{r} \equiv \frac{3}{\phi_c} \quad (2.5)$$

onde  $L$  representa o comprimento do CNT,  $r$  o raio do CNT, e  $\phi_c$  a concentração volumétrica de nanocargas no limite de percolação.

Na preparação do nanocompósito, é importante obter um compromisso entre a dispersão e a razão de aspeto, já que para uma boa dispersão dos CNT é necessário um processo energético de mistura que leva à rotura parcial dos CNT. Esta rotura é particularmente importante quando os CNT se encontram aglomerados formando emaranhados. Neste caso é necessário romper os emaranhados, sacrificando deste modo os seus comprimentos. Embora existam grandes desafios para os nanocompósitos com CNT, parece ser apenas uma questão de tempo para a aceitação destes materiais à escala global. Os métodos de dispersão de CNT podem ser divididos em dois grandes grupos, os métodos físicos e os químicos. Ambos procuram colmatar os difíceis desafios mencionados anteriormente. Os métodos físicos preservam as propriedades físico-químicas intrínsecas dos CNT, enquanto os métodos químicos mudam algumas dessas propriedades. O método ultrassónico permite acelerar as reações químicas e de transferência de massa em ambientes de pressão e temperatura superiores às condições padrão. Esses efeitos são causados por cavitação, que pode aumentar a pressão e a temperatura até 200 bar e 5000 K, respetivamente. O processo ultrassónico tem

sido utilizado em diversas áreas, incluindo a polimerização, a modificação da superfície de polímeros e a dispersão de nanocargas em matrizes poliméricas. A utilização de solventes também tem sido experimentada na preparação de suspensões estáveis de CNT esfoliados, que são muito importantes para obter nanocompósitos com dispersão homogênea. Os solventes mais utilizados são: acetona, dimetilformamida, tetrahidrofurano e etanol. Com o objetivo de evitar danos nos CNT's causados pelo processo de dispersão ultrassônico, a calandragem, que é muito usada no tratamento de micropartículas, foi sugerida como um método alternativo para dispersar CNT em solventes, tendo sido capaz de esfoliar as nanocargas, devido às altas taxas de corte envolvidas (Thostenson *et al.*, 2006).

A preparação de nanocompósitos com resinas de epóxico é normalmente realizada pelo método de mistura em solução. Segundo Advani *et al.*, (2007), os métodos físicos reduzem em certa medida a razão de aspecto dos CNT. Estes autores referem que um método frequentemente utilizado para melhorar a dispersão é o uso de surfactantes. Lamentavelmente não existe um surfactante universal capaz de favorecer a dispersão de qualquer tipo de nanofilamento de carbono em qualquer matriz polimérica. Os surfactantes melhoram facilmente a dispersão dos CNT nas resinas ou dissolventes, porém não criam suspensões estáveis no tempo, nem melhoram a interação entre os CNT e a matriz. O uso de surfactantes pode aumentar a dispersão dos CNT, mas também pode ser problemático se estes permanecerem no compósito, degradando assim as suas propriedades. Por exemplo, Bryning *et al.*, (2005) obtiveram condutividades térmicas de nanocompósitos de epóxico/SWCNT muito mais baixas, quando comparadas com a dos nanocompósitos preparados com a mesma quantidade de SWNT sem surfactante.

Em trabalhos realizados por Loos *et al.*, (2008), foram estudados processos ultrassônicos da resina de epóxico utilizando a acetona como solvente. Estes estudos mostraram o efeito significativo da acetona residual nas propriedades da resina de epóxico incluindo uma diminuição no módulo de elasticidade, na resistência à tração e no alongamento na rotura. Esse efeito foi mais pronunciado para a resina epóxico preparada com uma fração mais elevada de acetona, alcançando uma redução das propriedades na gama dos 16% a 21% para uma fração de acetona residual de 13%. Park *et al.*, (2008), estudaram os efeitos de diferentes solventes, como acetona, propanol, etanol e água na dispersão de 0,5% em massa de MWCNT em resina epóxico, pelo método ultrassônico de alta energia e mistura

mecânica. Estes autores verificaram que, para os dois primeiros solventes, os CNT não precipitaram mesmo depois de 48 h. Os CNT em água apresentaram o menor grau de dispersão, visto a solução se tornar transparente depois de um tempo relativamente curto. Em geral, as dispersões mais pobres podem ser atribuídas às maiores forças de atração para os CNT dispersos.

As condições ultrassônicas, como amplitude e tempo de dispersão de SWCNT funcionalizados em resina epóxico, foram estudadas por Suave *et al.*, (2009). Nesse estudo, o módulo de armazenamento aumentou com a fração mássica de SWCNT e o tempo de aplicação dos ultrassons, mas diminuiu com o aumento da potência ultrassônica. Nas condições ótimas ultrassônicas (165 W e 40 min), a adição de uma fração mássica de 0,25% de SWCNT conduziu a um aumento de 57% no módulo de armazenamento (40 °C) em comparação com as amostras de epóxico com solvente tetrahidrofurano, e a um aumento de 42% em comparação com a resina de epóxico, preparada sem solvente. O módulo de armazenamento atingiu valores acima de 3 GPa a 40 °C, significativamente maiores do que os resultados normalmente encontrados na literatura. Pizzutto *et al.*, (2011) relataram que o módulo de elasticidade dos nanocompósitos epóxico/CNT aumentou com a fração mássica de CNT, independentemente do nível de dispersão, porém a resistência à tração e o alongamento na rotura são mais críticos e dependentes da distribuição homogênea na matriz. Os aglomerados de CNT podem levar à rápida propagação de fendas e a uma pobre adesão interfacial, que são os principais fatores associados à baixa resistência dos nanocompósitos com nanotubos de carbono.

#### **2.4.4. Desenvolvimentos na preparação de nanocompósitos**

As propriedades mecânicas de resinas poliméricas, como resistência à tração, flexão e fratura interlaminar, podem ser substancialmente alteradas com a adição de nanopartículas. A modificação da resina de epóxico com nano-argilas ou nanotubos de carbono pode aumentar consideravelmente o seu leque de aplicações, em consequência da melhoria de propriedades.

Em geral, a adição da nano-argila montmorilonita organicamente modificada à matriz polimérica conduz à melhoria do módulo de elasticidade e resistência mecânica do material. A melhor rigidez está associada à intercalação e esfoliação das nanopartículas na matriz polimérica. De acordo com Yasmin *et al.*, (2006), a dispersão das nanopartículas resulta na

redução da mobilidade das cadeias poliméricas quando o material é submetido a um carregamento, conferindo assim maior resistência à deformação plástica. Além disso, segundo Velmurugam e Mohan (2009), uma boa adesão entre a matriz e o nano-reforço possibilitaria uma transferência adequada da carga, aumentando a resistência mecânica do material. Ho *et al.*, (2006) verificaram que a adição de nano-argila a resinas de epóxico com frações em massa até 8% diminui consideravelmente a ductilidade do material, como comprovado através de ensaios de tração. Os melhores resultados foram obtidos com frações de 4% a 6% de nanocarga. Para frações superiores, o aumento da viscosidade da mistura epóxico/nanocarga dificultou a dispersão da nanocarga na matriz, diminuindo a resistência à tração. Velmurugam e Mohan (2009) avaliaram o efeito da adição de montmorilonita no módulo de elasticidade e resistência mecânica da resina epóxico. Estes autores, dispersando diferentes concentrações de nano-argila, que variaram entre 1% e 10% em peso, observaram um aumento do módulo de elasticidade em função do aumento da concentração. A rigidez do nanocompósito contendo 10% de nano-argila foi de 3,6 GPa, cerca de três vezes superior ao da resina pura que foi de 1,1 GPa. Em relação à resistência à tração, o valor máximo obtido foi de 48,7 MPa, para uma concentração de nano-argila igual a 3%. Este valor é cerca de 20% superior ao apresentado pela resina pura (40,5 MPa). Para concentrações de nano-argila superiores a 3%, os autores verificaram um decréscimo da resistência mecânica do material. Este fenómeno foi atribuído à presença de aglomerados de nanopartículas na matriz polimérica, os quais funcionaram como concentradores de tensão, provocando a falha precoce do material. Além disso, Mohan *et al.*, (2006) observaram que com a adição de uma fração mássica de 10% de nano-argila a resina epoxídica, a temperatura inicial de degradação aumentou em 44 °C, passando de 280 °C para 324 °C. Este comportamento indica que a nanocarga de argila pode funcionar como barreira, dificultando a difusão dos produtos voláteis gerados durante o processo de degradação.

Os efeitos da adição de CNT à resina de epóxico também foram avaliados por diversos autores. Por exemplo, Lau *et al.*, (2003) relataram que os valores de microdureza dos compósitos com frações mássicas de CNT inferiores a 1% reduziram em comparação com a resina epoxídica pura. No entanto, a dureza aumentou em cerca de 20% para uma amostra com uma fração mássica de 2% de CNT. Num outro estudo, estes autores dispersaram em primeiro lugar MWCNT em etanol, pelo processo ultrassónico de frações mássicas de 0,174%, 0,567% e 0,78%, seguindo-se a adição e ultra-sonificação da resina de epóxico na

suspensão Metanol/CNT. Foi relatada uma maior rigidez nas amostras com CNT em relação às amostras de epóxico puro. No entanto, a resistência à flexão do compósito com CNT's foi relativamente menor do que a do epóxico puro. Este foi um resultado inesperado, já que a literatura prevê que o uso de CNT's dispersos na matriz pode aumentar a resistência desse tipo de estrutura. A razão deste insucesso foi atribuída à não-homogeneidade estrutural e/ou à existência de uma interface de ligação fraca entre os nanotubos de carbono e a matriz.

Zhou *et al.*, (2007) estudaram as propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de resina de epóxico/CNT, e obtiveram um aumento no módulo de armazenamento de aproximadamente 93% em relação à resina pura para uma fração mássica de 0,4% de CNT. Os autores concluíram que o método de cavitação ultrassônica só se revela eficiente para dispersões de CNT em resina de epóxico até 0,3%, e que para frações superiores ocorrem formação de aglomerados de nanotubos de carbono.

Guo *et al.*, (2007) conseguiram dispersar MWCNT modificados através de uma mistura de ácido nítrico com ácido sulfúrico, em resina epoxídica pelo método ultrassônico, em frações mássicas até 8%, o que não tinha sido observado em estudos anteriores. Verificou-se um aumento da resistência à tração e da deformação na rotura com a adição de MWCNT, enquanto o módulo de elasticidade diminuiu. Quando a fração de MWCNT atingiu 8% em massa, a resistência à tração apresentou um valor máximo de 69,7 MPa. Nesse estudo, os autores concluíram que a combinação da funcionalização química de MWCNT e a sonificação de alta energia é um procedimento importante para melhorar o estado de dispersão dos CNT e a adesão à matriz de epóxico. As melhorias mais significativas foram registadas na resistência à tração e na tensão de rotura com aumentos de cerca de 60% e 130% respetivamente, com a adição de uma fração em massa de 8% de MWCNT modificados.

Também Cheng *et al.*, (2010) conseguiram introduzir CNT em resina epóxico via Moldação por Transferência de Resina (RTM). Nesse estudo os CNT foram alinhados através de fiação e transformados em nano-folhas, que foram utilizadas nas direções 0° e 90° como tecidos. De acordo com estes autores foi possível adicionar até 16% de CNT na matriz. Para se obter esta fração de CNT em nanocompósitos, procedeu-se ao alinhamento dos CNT em nano-folhas e utilizou-se o método RTM na produção dos nanocompósitos. A dispersão de elevadas frações em massa de CNT na resina vem sendo dispensada pelas grandes dificuldades de orientação dos CNT e do seu processamento com polímeros. Contudo, estes

autores concluíram que as propriedades mecânicas aumentam como previsto pela regra das misturas. Com concentrações de CNT nos nanocompósitos de 9,94%, 10,32% e 16,5% em massa, os valores do módulo de Young foram de 14 GPa, 8,1 GPa e 20,4 GPa, correspondendo a aumentos de 461%, 223% e 716%, respetivamente. Quanto à resistência à tração observaram uma melhoria de aproximadamente 160% para compósitos com fração mássica de 16,5%. Com estes resultados experimentais concluíram que a transferência de carga da matriz epoxídica para os CNT foi eficaz através do alinhamento dos CNT. Com o aumento da fração mássica de CNT, o efeito de reforço tornou-se mais significativo.

## ***2.5. Compósitos de fibra de vidro/epóxido/nanopartículas***

### ***2.5.1. Introdução***

As propriedades mecânicas dos compósitos dependem não só das propriedades dos seus constituintes, mas também das características da interface entre eles. Havendo uma interface fraca, as forças não são transferidas adequadamente à fase de maior resistência mecânica, conduzindo, portanto, a uma falha precoce do material (Sager *et al.*, 2009; Wicks *et al.*, 2010). A região interlaminar é conhecida como a região crítica de um laminado e pode sofrer diferentes tipos de falha, sendo a fratura da matriz e delaminação os mais comuns. A resistência interfacial pode ser melhorada por diferentes métodos, como a aplicação de tratamentos superficiais às fibras ou por meio da modificação da matriz com a introdução de nanopartículas. Neste caso, tem-se a formação de um novo tipo de material compósito, denominado neste trabalho como compósito laminado de fibra de vidro nano-reforçado.

Nos compósitos laminados reforçados com nanopartículas, a fase principal de reforço é formada pelas fibras de vidro contínuas em alta fração volumétrica. A matriz, por outro lado, é, por si mesma, um outro compósito. Ela contém partículas de reforço com dimensões manométricas, numa fração volumétrica inferior a 10%. A combinação de nanocompósitos de matriz polimérica (epóxido/nanopartículas) com as fibras de vidro pode permitir a otimização das propriedades mecânicas dos materiais compósitos, favorecendo a sua utilização em aplicações estruturais. Os métodos publicados sobre a melhoria das propriedades mecânicas de compósitos nano-reforçados centraram-se principalmente na otimização das técnicas de dispersão das nanopartículas na matriz e o processamento destes materiais. Acredita-se que a dispersão de pequenas quantidades de nano-argila ou nanotubos de carbono em compósitos

convencionais de fibra de vidro/epóxico pode melhorar as propriedades mecânicas destes materiais. A presença destes nano-reforços na matriz pode contribuir para a melhoria das propriedades interfaciais e mecânicas como compressão, tenacidade à fratura, corte interlaminar, impacto e fadiga, como representado esquematicamente na figura 2.12 (Yokozeki *et al.*, 2007).

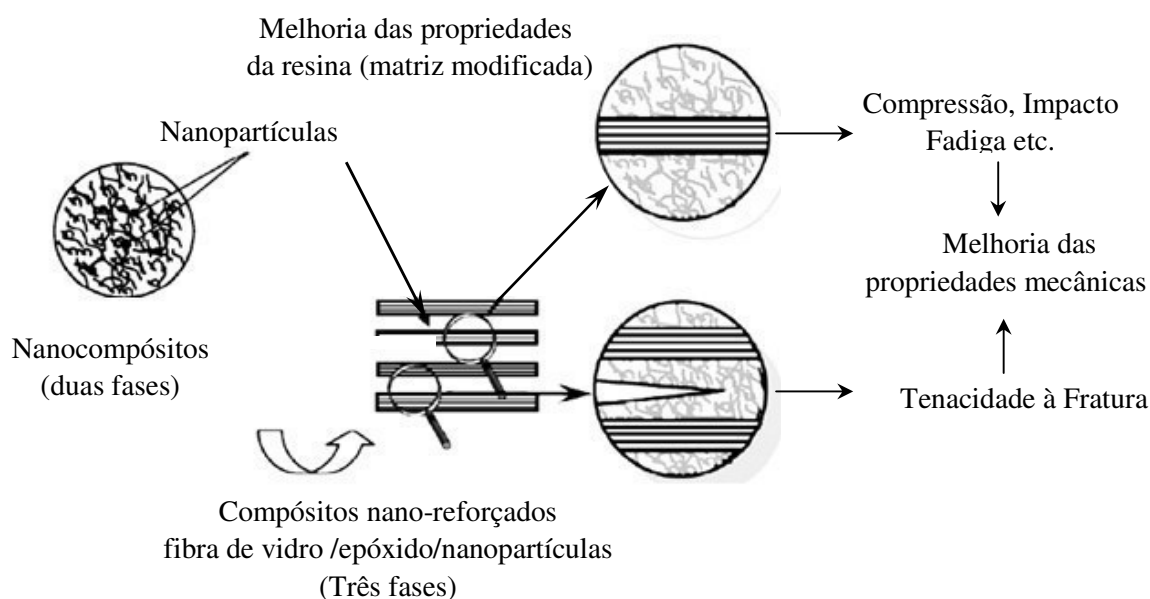


Figura 2.12. Efeitos da modificação da matriz nas propriedades mecânicas do compósito.

### 2.5.2. Processos de fabrico

As propriedades finais de um compósito não são apenas função das propriedades individuais dos materiais constituintes, mas também do modo como os materiais são produzidos e da forma como são inseridos nesse compósito. Neste sentido várias alterações aos processos de fabrico convencionais têm sido experimentadas. No fabrico de compósitos reforçados com nanopartículas, após a preparação prévia da mistura resina/nanopartículas o compósito é fabricado de acordo com os materiais constituintes. Os processos de fabrico mais experimentados na produção de compósitos laminados reforçados com nanopartículas são: moldação por contacto manual (“hand lay-up”), moldação em saco de vácuo (“vacuum bagging”), moldação por transferência de resina (“Resin Transfer Moulding”) e processos de infusão. No processo de moldação por contacto manual a resina modificada com nanopartículas é colocada e impregnada à mão nas camadas de reforço (mantas ou tecido)

com a ajuda de um rolo ou pincel. Aqui, o laminado é deixado a curar sob condições atmosféricas normais, podendo seguir-se um processo de pós-cura. Este processo é um dos mais utilizados na indústria há muitos anos e é de muito fácil aprendizagem. Tem a desvantagem de a mistura da resina, a quantidade de resina modificada no laminado e a qualidade do laminado estarem muito dependentes da qualidade da dispersão das nanopartículas na resina e da habilidade dos laminadores.

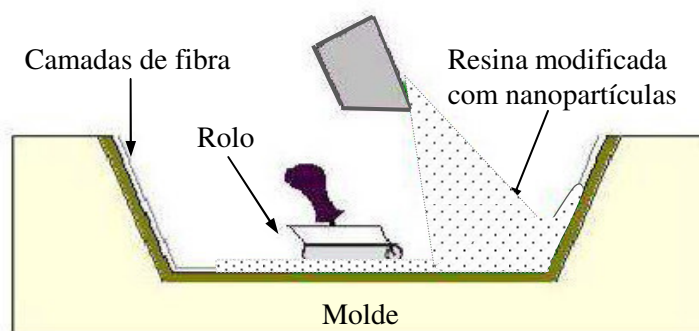


Figura 2.13. Representação esquemática do processo de fabrico “hand lay-up”.

O processo de moldação em saco de vácuo é basicamente uma extensão do processo manual, em que é aplicada pressão no laminado para melhorar a sua consolidação. O ar dentro do saco é extraído através de uma bomba de vácuo. O saco é flexível, pelo que a pressão atmosférica exterior comprime o interior do saco, provocando a consolidação da estrutura. O saco de vácuo reduz a quantidade de produtos voláteis durante a cura assim como bolhas de ar que possam ocorrer durante o processo de fabrico. A figura 2.14 mostra uma representação esquemática deste processo.

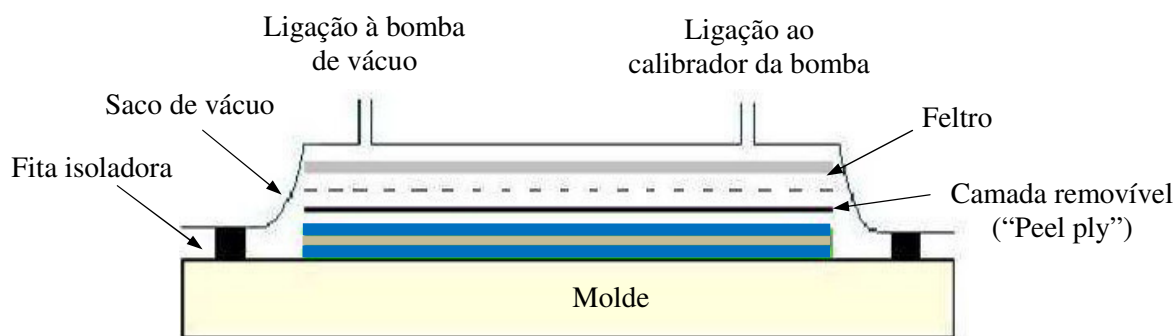


Figura 2.14. Representação esquemática do processo de fabrico com saco de vácuo.



Quanto ao processo de moldação por transferência de resina (RTM), as camadas de reforço são devidamente empilhadas no molde inferior. Estas camadas de reforço são, por vezes, pressionadas previamente na forma do molde e ligados por um material ligante. Um segundo molde é colocado por cima do primeiro e a resina é injetada para a cavidade entre eles. Pode ser aplicado vácuo para facilitar a progressão da resina ao longo das camadas de reforço. Com a aplicação de vácuo, o processo é conhecido por VARI (injeção de resina assistida a vácuo). Estando o reforço impregnado de resina, a injeção de resina é selada e o compósito laminado é deixado a curar. Este processo permite obter um laminado com uma elevada fração de fibra e com poucas imperfeições. A técnica RTM é largamente utilizada no fabrico de peças de materiais compósitos. A moldação de compósitos reforçados com nanopartículas via RTM pode apresentar interessantes resultados quando comparados com um compósito convencional obtido a partir de uma matriz sem a presença de nanopartículas. São observados aumentos no módulo de elasticidade e nas resistências à tração, flexão e ao corte interlaminar, em relação aos compósitos convencionais, assim como o aumento de resistência térmica e propriedades de barreira (Hamidah *et al.*, 2010; Karippal *et al.*, 2011). Na figura 2.15 é mostrada uma representação esquemática de um equipamento RTM.

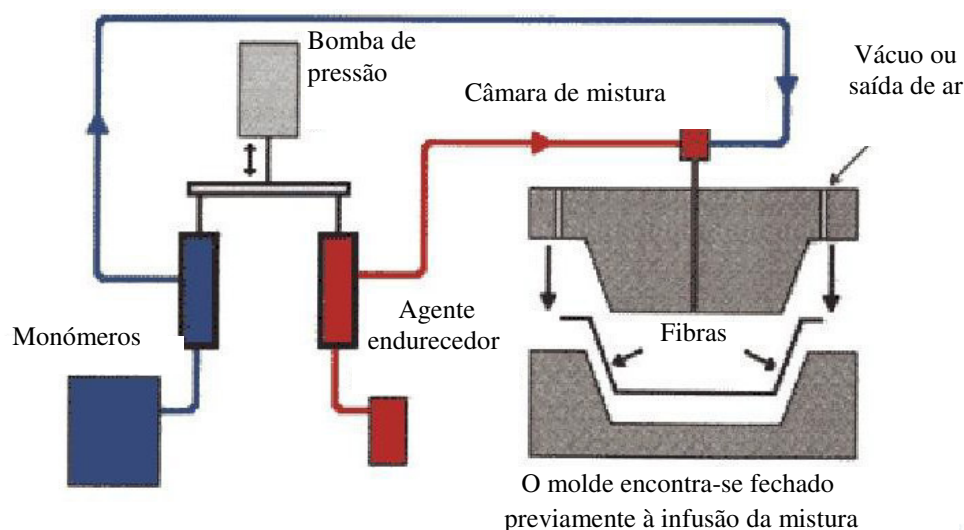


Figura 2.15. Representação esquemática do processo de fabrico RTM.

Neste processo de fabrico uma bomba de pressão direciona o fluxo dos monómeros e do agente endurecedor para uma câmara de mistura, onde se dá o início da reação de cura. Em

seguida, a mistura é direcionada por um duto até ao interior de um molde que se encontra fechado, possuindo a forma da peça desejada e com uma pré-forma de fibra devidamente disposta no interior, que também respeita as dimensões da cavidade. No entanto o sucesso deste processo depende do controlo dos diferentes parâmetros envolvidos e em particular da cinética de reação química que rege o processo de cura e a viscosidade da mistura resina/nanopartículas. De facto a adição de nanopartículas à resina conduz a um aumento substancial da viscosidade da mistura, o que poderá causar problemas de controlo do processo.

As principais técnicas de RTM são a SRIM “moldação por injeção e reação estrutural”, e a própria moldação por transferência de resina. A principal diferença entre estas duas técnicas de moldação reside na injeção da resina (figura 2.16). No processo RTM, a resina catalisada é injetada num molde fechado no qual que se encontra o reforço e uma vez cheio tem lugar a polimerização à temperatura ambiente ou por entrada de calor. Pelo contrário, no processo SRIM, parte-se de componentes dissociados, que se introduzem por separado numa câmara de injeção onde se produz a mistura que posteriormente é injetada no molde. A reação de polimerização ocorre ao mesmo tempo, de forma que este processo só tem sentido quando a reatividade da mistura proporciona ciclos curtos.

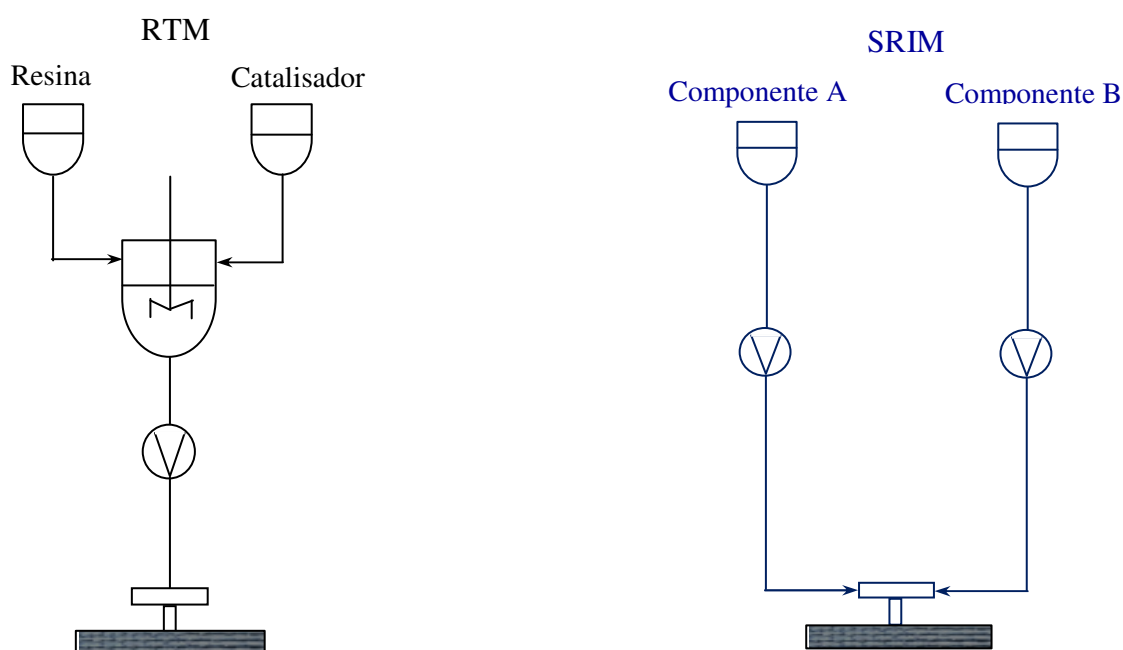


Figura 2.16. Representação esquemática dos processos RTM e SRIM.

Tanto a técnica RTM como suas derivadas seguem um processo de fabrico muito similar, que basicamente se pode dividir em três fases: (i) colocação do reforço ou preforma no molde; (ii) injeção da resina no molde fechado e (iii) cura da resina.

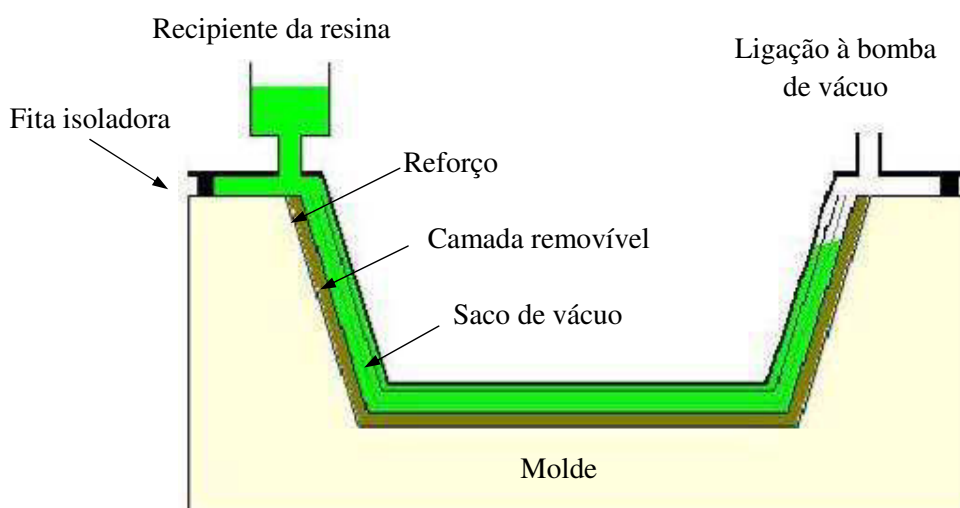


Figura 2.17. Representação esquemática generalizada dos processos de infusão.

Devido à grande capacidade e polivalência do processo RTM como sistema de produção, as suas evoluções, foram desenvolvidas de acordo com o tipo de peça a fabricar e nível de produção que devem suportar, com o objetivo de obter maior precisão. Estas evoluções são os processos RTM-light ou VARTM (moldação por transferência de resina assistida a vácuo) e o processo RTM-MIT (multiple insert tooling”). Estes processos mantêm o mesmo procedimento de fabrico mas com variações relacionadas principalmente com a pressão de injeção que são capazes de suportar. A pressão de injeção reflete-se diretamente na sua capacidade de produção, que é a principal diferença para determinar qual destes processos de produção deve ser utilizado em cada caso particular.

Nos processos de fabrico por infusão (SCRIMP, RIFT, VARTM), a primeira proposta com sucesso foi o processo SCRIMP (“seeman composite resin infusion manufacturing process”), desenvolvido por Bill Seeman nos EUA. Este processo, também denominado de infusão por vácuo, caracteriza-se por um menor custo no fabrico do molde, em comparação com outros processos que utilizam moldes fechados, como por exemplo, a técnica de RTM. Os reforços secos (manta ou tecido) são empilhados tal como no processo RTM. Este

conjunto de reforços é coberto com uma camada removível e um tipo de tecido não estrutural. É então aplicado vácuo de modo a recolher todo o ar presente nos reforços e de seguida é injetada a resina no laminado. A distribuição de resina pode ser feita com o auxílio de tecido não estrutural de modo a fluir facilmente e depois é drenada para os outros reforços impregnando completamente o laminado.

### ***2.5.3. Desenvolvimentos em compósitos, fibra de vidro/epóxico/nanopartículas***

Estudos desenvolvidos nos últimos anos têm relatado melhorias nas propriedades de compósitos, fibra de vidro/epóxico por meio da modificação da matriz polimérica com nanopartículas como NA ou CNT. Em geral, as pesquisas realizadas relatam melhoria das propriedades do compósito, dependentes da melhoria das propriedades da matriz.

Por exemplo, Lin *et al.*, (2006) nos seus trabalhos estudaram a alteração das propriedades mecânicas e térmicas de um compósito convencional de fibra de vidro/epóxico, relacionadas com a dispersão de organoargila na matriz. Uma argila montmorilonita organofílica, denominada Cloisite 15A, foi dispersa nos monómeros de resina de epóxico por três métodos diferentes: i) mistura direta, realizada pela agitação de organoargila com monómeros de epóxico, a 80 °C durante 4 horas; ii) mistura por solução, onde os monómeros de epóxico e a organoargila foram dispersos em clorofórmio através de agitação mecânica; iii) processo de mistura ultrassónico da organoargila no endurecedor, seguido de processo de ultrassónico de alta energia. Todas as amostras foram moldadas pelo processo de fabrico VARTM. Foram ainda utilizadas orientações diferentes de fibra: paralela ou perpendicular ao fluxo de resina no molde. Em relação aos diferentes métodos de dispersão de organoargila utilizados, estes não apresentaram grande alteração entre si, promovendo praticamente o mesmo estado intercalado em todos os métodos de mistura. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pouco aumentou com a adição das diferentes frações de nano-argila, sendo a diferença máxima de apenas 3 °C com uma fração mássica de 5% de organoargila. Em relação às propriedades mecânicas do compósito com matriz nano-estruturada, somente com a utilização de frações mássicas acima de 3% de organoargila é que foi observado um aumento do módulo de elasticidade do compósito, sem variar significativamente a resistência à tração, tanto para cargas paralelas como perpendiculares às fibras.

Também, Karippal *et al.*, (2011) utilizaram uma matriz de epóxido DGEBA, endurecedor de poliamina-amida, nanopartículas de argila Nanocor I.30 E (modificada com octadecilamina) e reforço de fibras de vidro em forma de tecido. A dispersão da nano-argila na resina foi realizada “in situ” por processo ultrassônico de alta energia, sendo então os compósitos moldados por RTM. O módulo de elasticidade e resistência à flexão tiveram variações pouco perceptíveis para frações mássicas de argila até 2%, porém acima de 3% foi verificado um grande aumento tanto no módulo de elasticidade como na resistência à flexão, atingindo-se os valores máximos para frações mássicas até 5% de nano-argila. Para frações mássicas superiores a 5% observou-se uma diminuição dos valores referidos, o que foi atribuído a efeitos relacionados com a aglomeração da nano-argila.

Tsai e Wu (2008) avaliaram o efeito da direção do carregamento no desempenho mecânico de compósitos formados por fibra de vidro unidirecional e matriz nano-estruturada a partir de ensaios de flexão longitudinal e transversal. Para tal, foram produzidos compósitos contendo frações em massa de 2,5%, 5% e 7,5% de nano-argila organicamente modificada dispersa numa matriz epoxídica. Como reforço foi utilizado um tecido unidirecional de fibra de vidro. Considerando-se os carregamentos em flexão e tração na direção longitudinal, não foram observadas alterações significativas na resistência mecânica entre os diferentes compósitos de matriz modificada com nano-argila e o compósito convencional. Estes resultados foram atribuídos ao facto das propriedades de flexão e tração longitudinal serem dependentes das fibras, sofrendo apenas pequena interferência da matriz. Quando avaliadas as resistências à flexão e tração na direção transversal, as quais são dependentes da matriz, verificou-se um aumento da tensão máxima com o aumento da concentração de nano-argila.

Subramaniyan e Sun (2006) verificaram os efeitos da adição de 3% e 5% em massa de nano-argila à matriz epoxídica, na resistência à compressão de compósitos de fibra de vidro. Os compósitos foram produzidos pelo processo de moldação em vácuo com cerca de 26% de fibras. Os autores observaram aumentos de 22% e 36% na resistência à compressão para os compósitos contendo, 3% e 5% nano-argila, respetivamente. Este aumento foi atribuído à presença de nanopartículas de argila de alto módulo de elasticidade na matriz que dificultam a encurvadura das fibras, aumentando a resistência à compressão do compósito.

Rice *et al.*, (2001), produziram um compósito pelo processo VARIM (método de infusão de resina assistida a vácuo) e verificaram que a adição de 2% em peso de

organosilicatos, na matriz de um compósito laminado epóxico/fibra de carbono não produziu melhorias nas propriedades mecânicas do compósito. No entanto, Haque *et al.*, (2003) usando um processo de fabrico similar ao considerado por Rice, verificaram que ao dispersar 1% em peso de nanosilicatos na matriz de um compósito de fibra de vidro/epóxico, conduziam a aumentos de 44%, 24% e 23% na resistência ao corte interlaminar, resistência à flexão e tenacidade à fratura, respetivamente. A melhoria das propriedades foi atribuída a fatores como: melhores propriedades da matriz devido às estruturas lamelares, interação sinérgica entre a matriz modificada com nano-argila e as fibras, e à adesão matriz/fibra promovida pela nano-argila. A presença da nano-argila contribuiu ainda para diminuir o coeficiente de expansão térmica, reduzindo significativamente as tensões residuais e contribuindo para uma maior qualidade dos laminados.

Outros autores avaliaram os efeitos nas propriedades mecânicas de compósitos convencionais fibrosos, pela modificação da matriz polimérica com nanopartículas à base de carbono. Por exemplo, Kim *et al.*, (2010) desenvolveram compósitos de fibra de carbono e matriz epoxídica modificada com nanotubos de carbono. Os nanotubos de carbono foram dispersos no agente endurecedor, de menor viscosidade, por meio de ultrassons, durante 30 minutos. Após este período, a solução foi adicionada à resina. A mistura foi mantida sob ultrassom por períodos entre 10 minutos e três horas. Os compósitos foram laminados pelo processo de moldação a vácuo. Os resultados mostraram que a dispersão de uma fração em massa de 0.3% de CNT na matriz polimérica durante 10 minutos conduziu a melhores resultados: um aumento de 11,6% e 18% no módulo de elasticidade à flexão e na resistência mecânica quando comparado ao compósito convencional. De acordo com os autores, o desempenho de um compósito à flexão é determinado pelas propriedades da matriz. Pelo que, a melhoria dos valores de resistência máxima e módulo de elasticidade pode ser atribuída ao efeito do nano-reforço provocado pelos CNT. Quando analisado o efeito do tempo de dispersão, Kim *et al.*, (2010) concluíram que com o aumento do tempo de dispersão, a matriz torna-se mais viscosa, dificultando a impregnação do tecido e a capacidade do polímero entrar nos espaços entre as fibras.

Sadeghian *et al.*, (2006) relataram um aumento de 100% na resistência a delaminações em Modo I de solicitação de carga, como resultado da adição ao material compósito poliéster/fibra de vidro, obtido por RTM-ligth, 1% em peso de nanofibras de carbono (NFC).

Também Fan *et al.*, (2008) encontraram um aumento de cerca de 20% na resistência ao corte interlaminar com a adição de uma fração de 0,5% em peso de CNT. Ainda, Zhou *et al.*, (2008) relataram melhorias nas propriedades mecânicas de tração, flexão e resistência à fadiga.

Wicks *et al.*, (2010) avaliaram os efeitos relacionados com a deposição de CNT alinhados na superfície das fibras, sobre as propriedades mecânicas de compósitos. Os autores relataram um aumento de 76% na Tenacidade à Fratura Interlaminar de compósitos com matriz modificada com nanotubos de carbono alinhados. Esses resultados foram associados à capacidade de os nanotubos na matriz ancorarem as fibras, impedindo a propagação da fenda. Apesar do potencial dos CNT para o desenvolvimento de compósitos convencionais de matriz polimérica, a sua utilização ainda é restrita em virtude do custo elevado de produção destas nanopartículas e da dificuldade de dispersão na matriz polimérica.

Boger *et al.*, (2008) ao estudarem compósitos laminados fibra de vidro/epóxico com CNT dispersos na matriz e moldados por RTM, observaram que a resistência ao corte interlaminar não melhorou significativamente, como mostrado em estudos anteriores. Já Gojny *et al.*, (2005), ao estudarem a influência da nano-modificação de compósitos de fibra de vidro, pela dispersão de 0,3% de MWCNT em matrizes de epóxico por calandragem, obtiveram um aumento de 20% na resistência ao corte interlaminar. No entanto, as propriedades em tração não foram afetadas pelos CNT, sendo dominadas pela fase do reforço.

Fan *et al.*, (2008) avaliaram as propriedades de compósitos convencionais obtidos por um processo de fabrico VARTM modificado. Estes autores observaram que a adição até 2% de CNT na matriz do compósito gerou um aumento máximo de resistência ao corte interlaminar (ILSS) de 33%. O aumento referido foi relacionado com a orientação preferencial obtida pela modificação do fluxo no processo VARTM. Foi assim demonstrado que um alinhamento preferencial dos CNT na direção da espessura do compósito pode aumentar a ILSS e as propriedades com solicitações em compressão.

Jingjing Qiu (2008) realizou estudos de permeabilidade de resinas modificadas com CNT funcionalizados até uma fração em massa de 3% em tecidos de fibra de vidro por RTM. Estes autores obtiveram aumentos de 27,2% e 15,9% no módulo de elasticidade e resistência mecânica, respetivamente. Quanto à resistência ao corte interlaminar também observaram um

aumento de 16% em relação ao compósito convencional, mostrando os efeitos positivos dos CNT e da sua funcionalização.

Chang *et al.*, (2010) investigaram os efeitos da dispersão de MWCNT na matriz de um compósito convencional fibra de vidro/epóxico sobre as suas propriedades dinâmicas e térmicas. Estes autores concluíram que a resistência ao impacto aumentou em cerca de 44,3% com uma fração mássica de 2% de MWCNT, dispersos na resina epoxídica. Verificaram ainda, que a modificação da matriz com a adição dos MWCNT conduziu a um melhor controlo da expansão térmica e a um aumento do número de ciclos em fadiga do compósito.

Em resumo, os resultados relatados pelos diferentes autores sobre as propriedades mecânicas de compósitos, resultantes dos efeitos da modificação da matriz epoxídica com nanopartículas (nano-argila ou nanotubos de carbono) são muito variáveis. No entanto, parece consensual que uma boa dispersão/esfoliação das nanopartículas na matriz pode resultar em melhorias no comportamento mecânico dos compósitos sob diferentes formas de solicitação. Assim, o comportamento mecânico dos compósitos, relacionado com a melhoria das propriedades da matriz é essencialmente dependente do sucesso da seleção dos constituintes, dos procedimentos usados na preparação das suspensões epóxico/nanopartículas e do processo de fabrico.

## ***2.6. Fratura Interlaminar em compósitos reforçados com nanopartículas***

### ***2.6.1. A delaminação em compósitos***

O mecanismo de dano interlaminar é o tipo de defeito mais severo, uma vez que pode reduzir significativamente a rigidez e resistência de um compósito laminado. Assim, é um mecanismo crítico que deverá ser considerado na avaliação de estruturas construídas a partir destes materiais, para uma maior durabilidade e tolerância aos danos. As propagações de fendas em Modos de solicitação puros, I (Modo de abertura) e II (Modo de corte), têm sido amplamente estudadas na literatura, mas mais atenção deve ser dada ao Modo de solicitação Misto I/II porque se relaciona com situações mais realistas. Na verdade, as estruturas de materiais compósitos são geralmente sujeitas a combinações de Modos I e II.

A Tenacidade à Fratura Interlaminar (IFT) depende em larga escala da camada de resina entre as lâminas do compósito, enquanto o comportamento mecânico macroscópico não



depende apenas da fibra e das propriedades da matriz, mas também das propriedades interfaciais entre as fibras e a matriz (Zhang, 2000). A melhoria da Tenacidade à Fratura Interlaminar pode ser feita modificando as propriedades interfaciais. Neste sentido, muitos investigadores têm estudado a modificação da matriz pela adição de cargas nanométricas, como NA ou CNT, com o objetivo de melhorar a Tenacidade à Fratura Interlaminar. Os resultados têm sido porém bastante diversos.

Mohd Zulfli *et al.*, (2012) estudaram a IFT de compósitos fibra de vidro/epóxico modificados com diferentes frações mássicas de montmorilonita organicamente modificada (OMMT). Os compósitos foram fabricados pelo processo “hand lay up”. Os resultados mostraram uma melhoria significativa da IFT com a dispersão na matriz de frações mássicas de OMMT até 4%. A melhoria da IFT foi atribuída às capacidades de esfoliação, nano-reforço e ligação interfacial, das camadas do silicato OMMT.

Em contraste, Kinloch *et al.*, (2003) verificaram que a IFT de nanocompósitos epóxico/nano-argila foi inferior à obtida com microcompósitos. Os resultados foram atribuídos a uma pobre dispersão para concentrações elevadas de argila, o que resultou na formação de grandes aglomerados, que reduziram a deformação plástica da matriz polimérica.

Quaresimin Marino *et al.*, (2012) avaliaram os benefícios decorrentes da modificação da matriz epoxídica com nano-argila, de compósitos de tecido de fibra de vidro, processados por infusão a vácuo. Os resultados disponíveis indicam melhorias na IFT e no limiar de propagação das fendas. No entanto, devido à morfologia da nanocarga, a IFT dos laminados com matriz modificada é ainda comparável à dos compósitos convencionais de fibras.

A dispersão e orientação dos CNT na matriz têm um papel significativo nas propriedades mecânicas em geral e na IFT em particular. Yokozeki *et al.*, (2006) concluíram que a dispersão de CNT entre mantas de fibra pode retardar o aparecimento de fendas na matriz de compósitos de fibra de carbono. Fan *et al.*, (2008) obtiveram aumentos significativos de resistência ao corte interlaminar de compósitos de fibra de vidro/epóxico nano-reforçados com uma pequena quantidade de MWCNT oxidados, preferencialmente orientados na direção da espessura.

Wichmann *et al.*, (2006) também relataram aumentos de 16% na resistência ao corte interlaminar, enquanto as Tenacidades à Fratura Interlaminar  $G_{Ic}$  e  $G_{IIc}$  não foram significativamente afetadas. Estes resultados foram obtidos com compósitos de fibra de vidro

de matriz epoxídica modificada com uma fração mássica de 0,3% de CNT orientados na direção espessura.

Atendendo à importância prática das solicitações e dos materiais, a caracterização da Tenacidade à Fratura tem como propósito avaliar a formação de delaminações e a propagação das preexistentes. A formação de delaminações é tratada no âmbito da mecânica dos meios contínuos e tem como objetivo medir as tensões interlaminares de rotura, enquanto que, a propagação de delaminações preexistentes tem sido tratada no âmbito da Mecânica da Fratura. Assim, o conhecimento das condições em que essas delaminações se propagam é de grande interesse para os projetistas dada a necessidade de evitar ruínas catastróficas. De acordo com Tsai e Chen (2005), a descrição dos campos de tensões na vizinhança das delaminações é muito mais complexo do que nos materiais isotrópicos. Pelo que, é comum a utilização de taxas críticas de libertação de energia  $G_c$ , para caracterizar a IFT em compósitos, em detrimento dos valores de tenacidade  $K_{Ic}$ . Nas próximas secções são revistas as metodologias utilizadas para caracterizar a fratura interlaminar de acordo com os diferentes modos de solicitação das fendas, representados na figura 2.18.

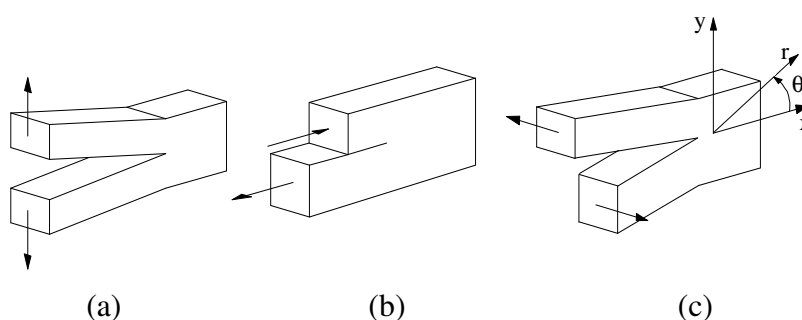


Figura 2.18. Solicitação da fenda em: (a) Modo I; (b) Modo II; (b) Modo III.

### ***2.6.2. Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo I***

As condições de solicitação em Modo I são utilizadas como ensaio base para avaliar as propriedades de adesão fibra/matriz de compósitos. A geometria do provete “Double Cantilever Beam” (DCB) é das geometrias mais comuns para determinar a taxa crítica de libertação de energia  $G_{IC}$ . As grandes vantagens do ensaio DCB estão relacionadas com a geometria simples do provete e com o crescimento estável da fenda no carregamento sob

controlo de deslocamento. No entanto, a aplicabilidade do ensaio DCB para compósitos multidirecionais não é consensual, devido a efeitos como a ramificação de fendas ou desvios da delaminação no plano médio do laminado. Assim, provavelmente a tenacidade à fratura em compósitos multidirecionais só poderia ser quantificada para valores de iniciação. No entanto, Pereira e Morais (2004) não observaram qualquer dependência significativa relacionada com a orientação das fibras na interface de delaminação.

A figura 2.19 mostra uma representação esquemática do ensaio DCB aceite universalmente para caracterizar a Fratura Interlaminar em Modo I, sendo objeto das normas ISO 15024-2001 (2011), ASTM D5528-01 (2013) e JIS K 7086-1993 (2008), cujo objetivo é a obtenção da taxa crítica de libertação de energia  $G_{IC}$ , em provetes unidirecionais. Os provetes são cortados de placas de compósitos nos quais foi criada uma pré-fenda a partir da utilização de um filme desmoldante inserido no plano médio da espessura da placa aquando do fabrico do laminado. Os provetes são maquinados com dimensões e geometrias adequadas ao ensaio de acordo com a norma utilizada.

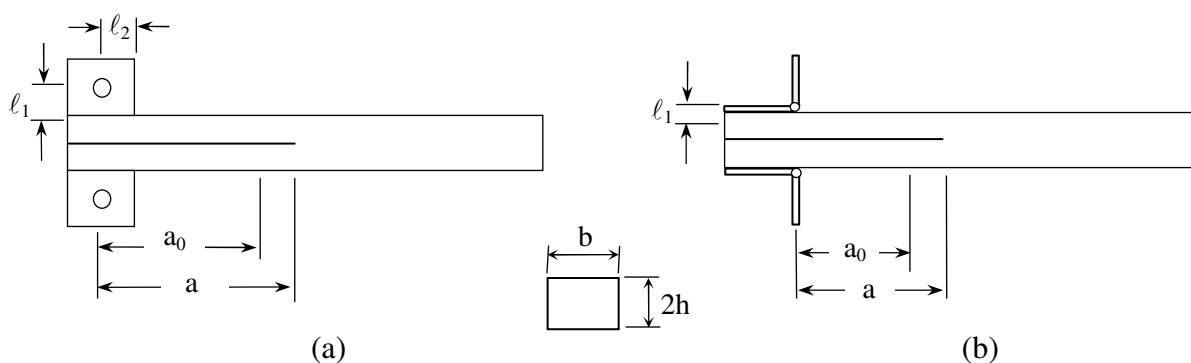


Figura 2.19. Geometria do provete DCB com solicitação de carga: (a) blocos; (b) dobradiças.

Depois de obtido o provete, um dos seus bordos é então coberto com um fluido corretor ou outro fluido que facilite a observação da frente de fenda, cuja evolução é seguida através de um microscópio móvel. Cada vez que a fenda atinge uma das marcas previamente efetuadas no bordo do provete são registados os valores da carga  $P$ , deslocamento  $\delta$  e respetivo comprimento de fenda,  $a$ . Após a propagação desejada para a fenda procede-se à descarga de modo a detetar eventuais deformações permanentes como é exemplificado na figura 2.20. Para cada ensaio, as grandezas físicas obtidas são objeto de análise e correções de modo a

obter a taxa crítica de libertação de energia,  $G_{Ic}$ . Assim, devem distinguir-se os valores,  $G_{Ic}$  de “iniciação”, relacionados com a propagação da fenda a partir da fenda inicial, e de “propagação” propriamente dita, correspondente a determinado comprimento de fenda.

Muitos compósitos apresentam um efeito de curva-R geralmente associado ao fenómeno de ponte de fibras, (fibre bridging). Na base da ponte de fibras está a migração de fibras entre as camadas superior e inferior ao plano médio do laminado. A ponte de fibras apresenta-se como um fenómeno dependente da geometria do provete, em particular do provete DCB. Além disso, este fenómeno tende a ocorrer nas fases iniciais da propagação de fenda e especialmente em compósitos multidirecionais (Morais *et al.*, 2004). Este problema é pois muito importante para a obtenção de valores precisos de iniciação, não estando ainda completamente resolvido.

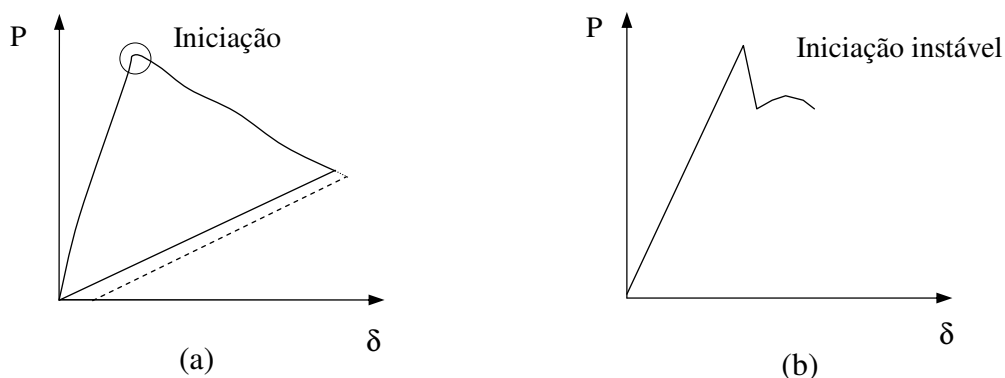


Figura 2.20. (a) Curva P -  $\delta$  típica num ensaio DCB; (b) Início do crescimento da fenda.

Existem ainda duas questões que subsistem sobre a iniciação, nomeadamente a natureza da delaminação inicial e a definição do instante exato em que ocorre o início de propagação da fenda. A primeira questão está relacionada com a dúvida se  $G_{Ic}$  de iniciação deve ser medido a partir do filme desmoldante ou de uma pré-fenda de 3 mm a 5 mm gerada previamente num ciclo carga-descarga (Morais *et al.*, 2004). A norma JIS K 7086 prevê medições a partir de uma pré-fenda, alegando que durante o fabrico do laminado o filme pode ficar ondulado e assim conduzir à formação de bolsas de resina junto à extremidade do filme. No entanto, Davies *et al.*, (1998) demonstraram que, se a espessura do filme for inferior a 15  $\mu\text{m}$ , não influencia,  $G_{Ic}$ . As normas ASTM D5528 e ISO 15024 recomendam espessuras do filme para

a delaminação inicial inferiores a 13  $\mu\text{m}$ . Assim, os valores de  $G_{Ic}$  obtidos a partir do filme são geralmente inferiores aos medidos a partir da pré-fenda. Além disso, pode-se argumentar que a iniciação a partir do filme não ocorre sob condições verdadeiramente auto-selhantes. De facto, a distribuição de  $G_I$  ao longo da fenda inicial não é uniforme, devido à curvatura anticlástica dos braços do provete. A norma ISO 15024 recomenda que os valores de  $G_{Ic}$  sejam medidos a partir do filme e da pré-fenda, uma vez que, os primeiros tendem a ser mais conservadores.

Outra questão prende-se com a definição do instante exato em que ocorre início de propagação da fenda. A figura 2.21 mostra os três critérios de iniciação preconizados com o objetivo de definir o início de propagação da fenda, tais como: critério da não linearidade (NL), observação visual (VIS) e critério 5/M.

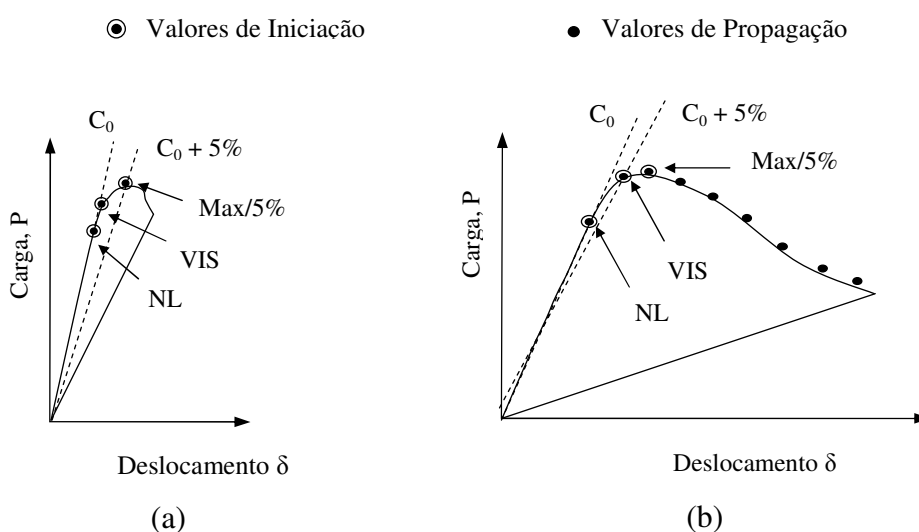


Figura 2.21. Curvas P- $\delta$  e critérios: (a) iniciação; (b) início e propagação da fenda.

O critério da não linearidade (NL) define a iniciação no ponto a partir do qual a curva P- $\delta$  se desvia da linearidade. Este critério é o mais conservador e parece estar em boa concordância com a deteção por emissão acústica (Davies *et al.*, 1998). Todavia, trata-se de um critério algo subjetivo dado que a perceção do desvio de linearidade depende da escala do gráfico, P- $\delta$ . Por outro lado Moraes e Moura (2005), demonstraram com base em simulações numéricas da propagação de delaminações de ensaios em Modo I e Modo II que o desvio da linearidade

pode estar associado à formação da zona de processo onde ocorrem microfendas e plastificação, e por isso conduzem a subestimativas consideráveis dos valores de tenacidade à fratura.

O critério de observação visual (VIS) baseia-se na detecção por observação da posição da fenda no bordo marcado. Os resultados obtidos com este critério são muito dependentes do operador. Podem ser utilizados meios sofisticados, como a gravação vídeo, de modo a reduzir a margem de subjetividade. No entanto, sabe-se que a fenda tende a iniciar a propagação no centro do provete, portanto fora do alcance da observação visual.

Quanto ao critério 5/M, o ponto de 5% de desvio é a intersecção de uma reta de flexibilidade  $C=\delta/P$ , 5% maior do que a inicial, com a curva  $P-\delta$ . A iniciação será nesse ponto, a menos que este ultrapasse o de carga máxima. Neste último caso, a iniciação será no ponto de carga máxima. O critério 5/M é menos ambíguo do que o critério NL mas conduz a valores mais elevados, que podem não corresponder à verdadeira iniciação. No entanto, Morais e Moura (2005) mostraram que permite geralmente obter valores rigorosos de  $G_{Ic}$  e  $G_{IIc}$ . Para determinar os valores da taxa de libertação de energia  $G_I$ , são propostos três métodos de análise para o ensaio DCB, possíveis de serem usados de acordo com a norma ASTM 5528-01 (2013). Os métodos referidos são o método da teoria das vigas modificado “Modified Beam Theory (MBT)”, método da calibração da flexibilidade “Compliance Calibration” (CC) e o método da calibração da flexibilidade modificado “Modified Compliance Calibration” (MCC), (Silva, Ferreira, *et al.*, 2012).

### **2.6.3. Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo II**

Os principais ensaios de Modo II são realizados utilizando o “End-Notched Flexure” (ENF), o “End Loaded Split” (ELS) ou o “Four-Point End Notched Flexure” (4ENF). Em comparação com o ensaio ENF, o ensaio ELS aprovado pela comissão ESIS TC4 tem a vantagem de promover uma propagação estável da fenda quando  $a/L > 0,55$ . No entanto, requer um dispositivo mais complexo e o encastramento nunca é perfeito. Por outro lado, é muito suscetível à ocorrência de grandes deslocamentos (Moura, 2008) e requer sistemas de fixação e análise de dados mais elaborados, que incluem a medição do fator de correção da braçadeira (Blackman *et al.*, 2006). O ensaio 4ENF parece ser um ensaio particularmente interessante para caracterizar a IFT em Modo II. No entanto, Davidson *et al.*, (2005) realizaram estudos

analíticos e experimentais e mostraram que os efeitos do atrito nos ensaios 4ENF podem conduzir a sobre-estimativas dos valores de  $G_{IIC}$ . Além disso, Schuecker *et al.*, (2000) atribuem as diferenças de valores de  $G_{IIC}$  entre os ensaios ENF e 4ENF, aos métodos utilizados para avaliar o comprimento de fenda e flexibilidade durante os ensaios. Estes autores relataram que se os dois parâmetros forem medidos com precisão, então os valores  $G_{IIC}$  obtidos pelos dois métodos são semelhantes. Com base em simulações numéricas do ensaio 4ENF, concluíram ainda que os efeitos do atrito iriam provocar um aumento de aproximadamente 5% em  $G_{IIC}$ , devido às forças compressivas exercidas pelos rolos de carga e o suporte. Como consequência, o ensaio ENF, inicialmente desenvolvido para provetes de madeira, tem sido o mais utilizado para caracterizar a IFT em Modo II. No entanto, trabalhos preliminares realizados conjuntamente pela JIS, ASTM e ESIS, não resultaram em consenso internacional (Brunner, 2008). Vários fatores contribuíram para a falta de consenso. Em primeiro lugar, o ensaio ENF é essencialmente instável e, portanto, permite apenas determinar valores de iniciação, e não curvas de resistência, muito embora a análise de trabalhos recentes indiquem ser possível obter valores propagação. Por outro lado, existem dificuldades de monitorização do crescimento da fenda. Além disso, estudos experimentais com configurações ENF estáveis não demonstraram efeitos de curvas-R consideráveis (Moraes *et al.*, 2007). Por estas razões, Davidson e Teller (2010) apresentaram recomendações à ASTM de um ensaio normalizado para determinar  $G_{IIC}$  em compósitos laminados unidirecionais de matriz polimérica. Em outubro de 2010 a comissão D-30 ASTM (2010) selecionou o ensaio em Modo II - ENF para uma futura norma. O ensaio ENF representado esquematicamente na figura 2.22 é basicamente um ensaio de flexão em três pontos, de fácil realização sem a exigência de dispositivos complexos.

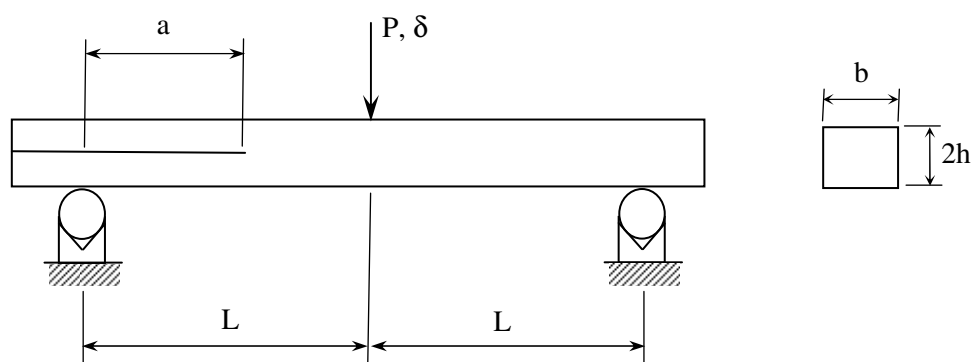


Figura 2.22. Representação esquemática do ensaio em Modo II - ENF.

Quanto à iniciação, os problemas que se colocam são análogos aos dos ensaios em Modo I. Na prática torna-se difícil acompanhar a propagação da fenda em Modo II, devido ao contacto entre as duas faces do provete. Assim, autores como Blackman (2005) e Moura (2010) utilizaram o conceito de comprimento equivalente de fenda para obter valores mais precisos de  $G_{IIC}$ .

O tratamento de dados conducente à obtenção da taxa crítica de libertação de energia em Modo II,  $G_{IIC}$ , é também objeto de alguma controvérsia. No entanto, a calibração experimental da flexibilidade tem sido aceite como um método eficaz. No processo de calibração realizados ensaios de flexão preliminares em que a posição do provete é alterada para variar o comprimento da fenda. O protocolo da ESIS 2001 recomenda a aproximação polinomial às flexibilidades  $C$ , medidas para comprimentos de fenda de 15 mm a 40 mm. A Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo II é, então calculada utilizando os métodos da teoria das vigas direto (DBT) e/ou o método da calibração da flexibilidade modificado (MCC) (Silva, Ferreira *et al.*, 2012)

#### ***2.6.4. Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo Misto I/II***

Os ensaios com provetes DCB e ENF são usualmente utilizados para caracterizar a Tenacidade à Fratura Interlaminar de compósitos em Modo I e Modo II, respetivamente. No entanto, a generalidade das delaminações ocorrem sob solicitações onde estes dois Modos coexistem. A investigação nesta área tem-se centrado na combinação de Modos I e II, para a qual foram desenvolvidos diversos métodos de ensaio. Porém, é atualmente consensual a preferência pelo ensaio “Mixed-Mode-Bending” (MMB), representado esquematicamente na figura 2.23. Este método desenvolvido inicialmente por Crews e Reeder (2003), foi adotado pela norma ASTM D6671-01/D6671M-06 (2013) para provetes unidirecionais. O ensaio apresenta algumas vantagens, incluindo a possibilidade de trabalhar com uma ampla gama de proporções de Modo Misto com a mesma geometria de provete.



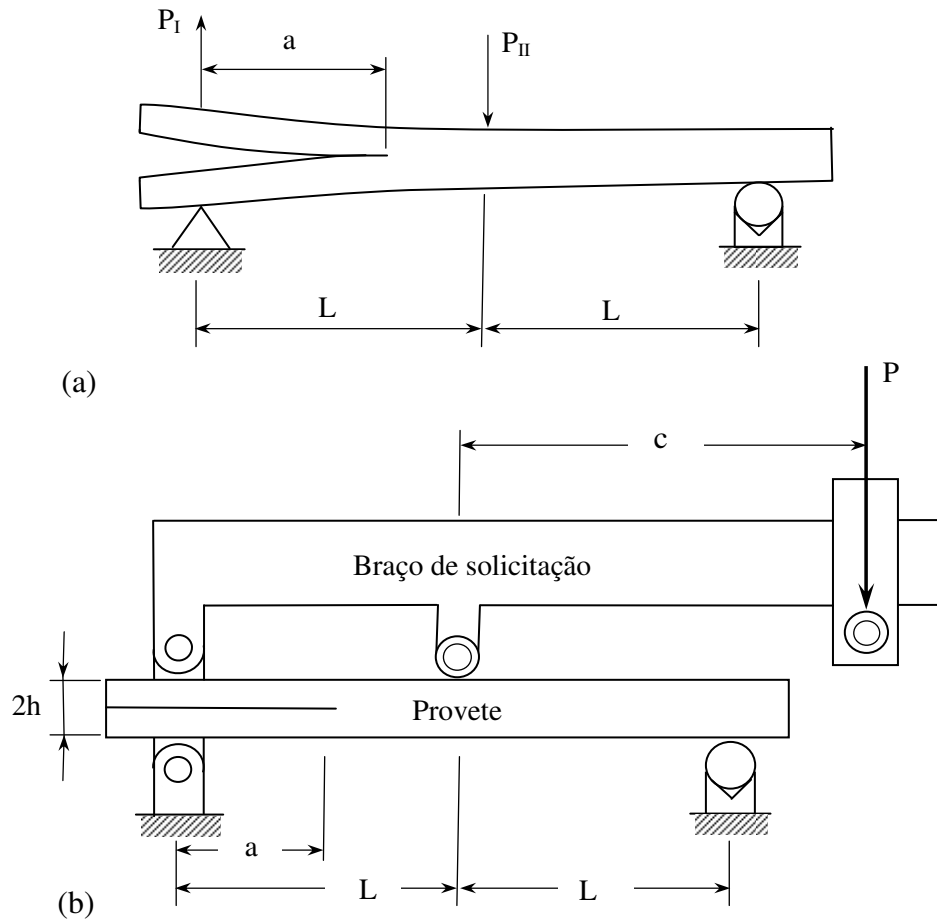


Figura 2.23. Representação esquemática: (a) provete MMB; (b) dispositivo de ensaio.

A figura 2.24 mostra uma representação esquemática das solicitações de carga no provete MMB. Assim, procedendo a uma análise de equilíbrio estático do braço de solicitação, encontramos as solicitações no provete em Modo Misto. Estas solicitações estão separadas em componentes de Modo I e Modo II.

$$P_I = \left( \frac{3c - L}{4L} \right) P \quad 2.6 \text{ (a)} \quad \text{e} \quad P_{II} = \left( \frac{c + L}{L} \right) P \quad 2.6 \text{ (b)} \quad (2.6)$$

A relação entre os dois modos de solicitação depende apenas da geometria do provete e da posição de carregamento  $c$  no braço de solicitação, e não depende de  $a$ , sendo expressa por:

$$\frac{G_I}{G_{II}} = \frac{4}{3} \left( \frac{3c-L}{c+L} \right)^2 \quad c \geq \frac{L}{3} \quad (2.7)$$

A indefinição do início de propagação da fenda nos ensaios DCB e ENF persiste no ensaio MMB. Neste caso, a execução de uma pré-fenda pode tornar-se difícil, visto que a iniciação é frequentemente instável (Reeder, 2003). Assim, por norma as medições são quase sempre feitas a partir do filme.

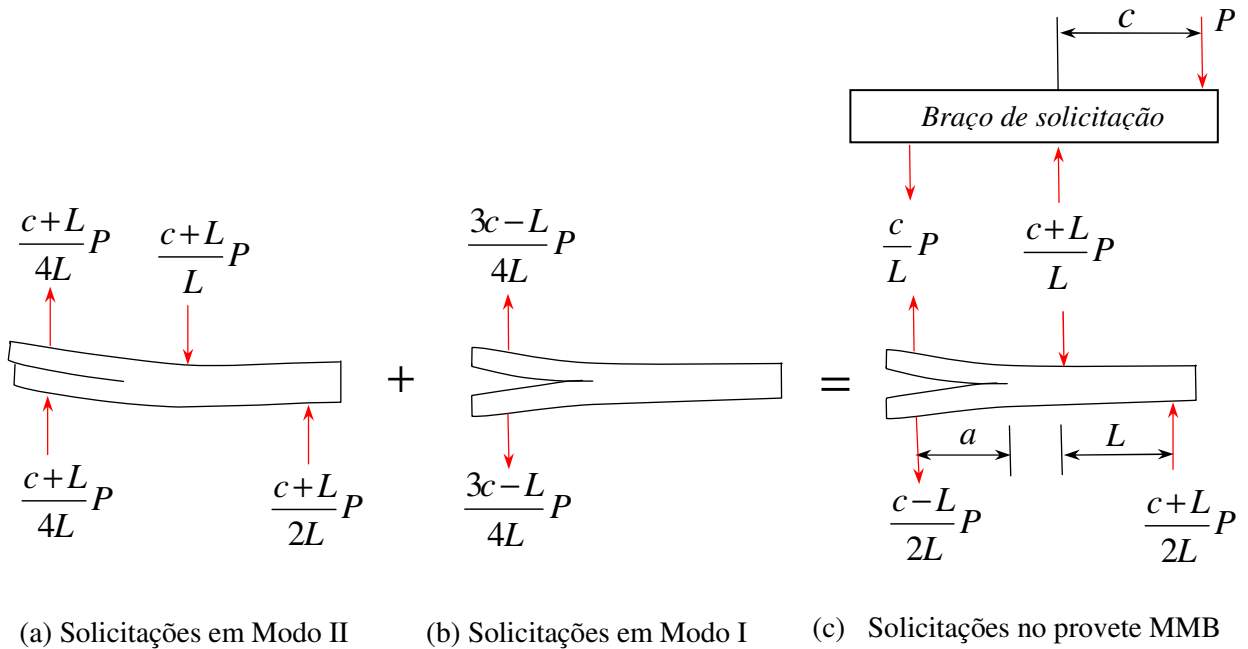


Figura 2.24. Diagrama de corpo livre da sobreposição de solicitações no provete MMB.

Quanto aos critérios de iniciação, os estudos realizados indicam que o critério NL conduz a resultados mais consistentes (Reeder 2003). Ducept *et al.*, (1997) realizaram ensaios MMB em compósitos unidirecionais, fibra de vidro/epóxico e relataram que o ponto NL estava em muito boa concordância com as deteções de dano provenientes de emissões acústicas. Por outro lado, o critério 5/M conduziu a resultados fortemente dependentes da geometria do provete, sugerindo que a evolução da zona de dano durante a propagação da fenda era sensível à espessura do provete.

Devido à interação de Modos, o ensaio MMB proporciona a definição de um critério de rotura em toda a gama de combinações de Modos I e II. Têm sido propostos diferentes critérios energéticos, que se podem agrupar em dois tipos fundamentais: (i) critérios em que a condição de rotura é expressa em função dos rácios  $G_I/G_{IC}$  e  $G_{II}/G_{IIC}$  e (ii) critérios que definem a taxa crítica de libertação de energia  $G_c$  em função da proporção de Modos, normalmente, em termos de  $G_{II}/G$ . As principais equações utilizadas são:

$$\frac{G_I}{G_{IC}} + \frac{G_{II}}{G_{IIC}} = 1 \quad (2.8)$$

$$\left( \frac{G_I}{G_{IC}} \right)^\alpha + \left( \frac{G_{II}}{G_{IIC}} \right)^\beta = 1 \quad (2.9)$$

$$G_c = G_{IC} + (G_{IIC} - G_{IC}) \left( \frac{G_{II}}{G} \right)^m \quad (2.10)$$

$$G_c = c_0 + c_1 \left( \frac{G_{II}}{G} \right) + c_2 \left( \frac{G_{II}}{G} \right)^2 + \dots \quad (2.11)$$

onde  $m$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ , ... são coeficientes obtidos por aproximação aos resultados experimentais.

## ***2.7. Fadiga de compósitos reforçados com nanopartículas***

### ***2.7.1. Introdução***

Em muitas situações os compósitos reforçados com nanopartículas ficam sujeitos a solicitações de carga cíclicas, sendo importante conhecer o seu comportamento à fadiga. De facto, a melhoria das propriedades de fadiga de compósitos poliméricos reforçados com fibras tem sido o foco de diversas pesquisas que investigam os efeitos da modificação da matriz com nanopartículas. Os compósitos com fibra de vidro são largamente estudados pelo facto da fibra de vidro apresentar melhor relação custo/resistência mecânica, em relação às fibras de carbono e aramida.

A fadiga é um tipo de solicitação que consiste na aplicação de cargas cíclicas abaixo do limite elástico dos materiais, que conduzem à formação e propagação de defeitos susceptíveis de provocar a rotura. Em compósitos a rotura por fadiga é consequência de uma acumulação generalizada de dano de diferentes tipos: fissuração transversal e longitudinal, descoesão fibra/matriz, delaminação e rotura das fibras.

De acordo com Grimmer e Dharan (2008) a vida à fadiga de elevado número de ciclos, de compósitos de fibra de vidro é dominada pela fissuração da matriz e consequente propagação, que conduz à rotura das fibras tidas como principais elementos de suporte das cargas. O baixo módulo de elasticidade das fibras de vidro, quando comparado com as fibras de carbono, pode causar deformações mais elevadas na matriz e consequentemente levar à falha por fadiga. Como foi referenciado na secção 2.6, diferentes autores relataram aumentos substanciais na Tenacidade à Fratura Interlaminar como consequência da modificação da matriz com nanopartículas (NA, MWCNT). Segundo Blackman (2007) e Manjunatha (2010) estes aumentos na IFT podem ser correlacionados com uma melhoria na vida de fadiga. O número de publicações que avaliam os efeitos no comportamento à fadiga com a modificação da matriz de compósitos, fibra de vidro/epóxico com nanopartículas, tem crescido nos últimos anos. Assim, Manjunatha *et al.*, (2010) verificaram que a adição de 10% em massa de nanopartículas de sílica na matriz de um compósito de fibra de vidro/epóxico traduziu-se num aumento de 3 a 4 vezes na vida de fadiga, em solicitação tração-tração e com razão de tensões,  $R=0,1$ . Os resultados foram relacionados com a supressão de fendas e redução da taxa de propagação, devido ao descolamento das partículas e ausência de crescimento plástico.

Os efeitos da modificação da matriz com CNT's de compósitos de fibra de vidro/epóxico sobre a fadiga também foram investigados por diferentes autores. Por exemplo Grimmer *et al.*, (2008) relataram que a adição de 1% em massa de CNT na matriz de um compósito laminado fibra de vidro/epóxico, melhorou a resistência à fadiga de elevado número de ciclos entre 60% e 250%, dependendo do tipo de solicitação. Também Davis (2009) observou aumentos na resistência à fadiga de compósitos de fibra de carbono e matriz epoxídica modificada com SWCNT para solicitações de carga tração-tração e tração-compressão.

### 2.7.2. Caracterização do comportamento à fadiga

A falha por fadiga, verificada em compósitos sujeitos a cargas cíclicas, é um processo de degradação progressivo que passa pelas fases de nucleação da fenda, crescimento microscópico da fenda, crescimento macroscópico da fenda e rotura final. Assim, o processo de fadiga resulta da nucleação de fendas e do seu avanço progressivo até atingir uma dimensão crítica para a qual ocorre rotura instável.

A vida de fadiga de um compósito pode ser caracterizada pelo número de ciclos de aplicação da carga até à rotura ( $N_f$ ). A caracterização do comportamento à fadiga em compósitos nano-reforçados faz-se a partir de ensaios experimentais do tipo tração-tração uniaxial (Ferreira *et al.*, 2013), tração-compressão (Loos 2012) e compressão-compressão (Böger 2010). Os ensaios com solicitações de carga cíclicas tração-tração são aceites internacionalmente e objeto da norma ASTM D3479, enquanto os ensaios com solicitações de tração-compressão ou compressão-compressão, apresentam problemas de encurvadura em laminados finos. Assim, é comum recorrer-se a ensaios de fadiga em flexão de três pontos para obter solicitações do tipo tração-compressão, (Belingardi *et al.*, 2006). Os ensaios de fadiga em flexão apresentam algumas vantagens, nomeadamente: as cargas de flexão surgem regularmente durante as condições de serviço, não há problemas associados à encurvadura, e as cargas utilizadas são significativamente mais baixas, (Van Paepegem, 2006).

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de fadiga são normalmente apresentados em gráficos bi-logarítmicos, tensão máxima ou amplitude de tensões versus número de ciclos até à rotura. O procedimento para obter as curvas S-N consiste em registar o número de ciclos até à rotura de provetes, com a mesma geometria e acabamento. Estes são submetidos a diferentes valores de amplitude de tensão, para o mesmo valor de razão de tensões ( $R=\sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ ) e condições de ensaio semelhantes. As curvas S-N podem tornar-se horizontais para uma determinada tensão limite,  $\sigma_{fo}$ , designada por tensão limite de fadiga. Para valores de tensão inferiores a este valor o compósito teria teoricamente uma vida infinita.

### 2.7.3. Fatores que influenciam a vida de fadiga

O comportamento à fadiga de compósitos laminados é influenciado por vários fatores tais como: i) Sistema fibra/matriz; ii) Configuração do laminado; iii) Fração volúmica de fibra e

matriz; iv) Formas de solicitação de carga; v) Frequência de solicitação e vi) condições ambientais.

i) Sistema fibra/matriz: um dos fatores mais importantes está relacionado com a escolha dos constituintes do compósito. Assim, a resistência à fadiga aumenta com o módulo de elasticidade das fibras que no caso de compósitos unidirecionais tem um papel relevante. As fibras de elevada rigidez como o carbono limitam a deformação no compósito e assim as deformações elásticas e viscoelásticas na matriz, tidas como iniciadoras de dano sob solicitações de cargas cíclicas. Por outro lado, as fibras de baixo módulo de elasticidade como as fibras de vidro permitem deformações suscetíveis de conduzir a dano na matriz. Entretanto, em relação à influência da matriz utilizada, pode-se dizer que esta não possui uma influência significativa na resistência à fadiga do laminado. Porém, a modificação da matriz com nanopartículas pode melhorar as propriedades mecânicas na interface fibra/matriz permitindo, neste caso, uma melhoria da resistência à fadiga do compósito. As resinas epoxídicas são apresentadas como tendo um bom desempenho em solicitações de fadiga. Este bom desempenho à fadiga é atribuído a fatores como a sua elevada tenacidade, boa resistência mecânica, baixa contração durante o processo de cura e boa adesão com as fibras, em particular com as fibras de vidro.

ii) Configuração do laminado: A configuração do laminado influencia a distribuição de tensões a que o mesmo fica submetido, de modo que, não só a resistência à fadiga será afetada, mas também as constantes elásticas do mesmo. É importante salientar que se a configuração do laminado for modificada, de modo que a sua resistência máxima, o módulo de elasticidade ou a deformação de rotura do laminado diminuam, isso não significa que a sua resistência à fadiga também vá diminuir. De acordo com Ferreira *et al.*, (1999) a variação da resistência à fadiga com a modificação da configuração do laminado não está diretamente relacionada (pelo menos de modo evidente) com as mudanças dos valores das constantes elásticas. No projeto de componentes de materiais compósitos para resistirem a solicitações de carga cíclicas, a sequência de empilhamento das camadas do laminado deve ser escolhida de modo a minimizar as tensões interlaminares. As tensões normais interlaminares de tração são determinantes para a diminuição da resistência à fadiga dos compósitos laminados.

iii) Fração volúmica de fibra: De uma forma geral a resistência à fadiga do compósito laminado aumenta com a fração volúmica da fibra em consequência do aumento da sua resistência estática.

Uma fórmula generalizada da curva S-N é expressa pela equação 2.12, na qual  $a$ ,  $b$  e  $p$  são os coeficientes de fadiga do material,  $\sigma_u$  é o limite de resistência do material,  $\sigma_{máx}$  é a tensão máxima aplicada ao material durante o ensaio de fadiga e  $N_0$  é o número de ciclos suportado pelo material até à sua rotura, Lavoit *et al.*, (2000). Fatores como razão de tensões, frequência de solicitação da carga, configuração do laminado, tipo de constituintes do compósito e a sua fração volúmica, influenciam diretamente os valores dos coeficientes de fadiga,  $a$ ,  $b$  e  $p$ .

$$\frac{\sigma_{máx.}}{\sigma_u} = a - b[\log(N_0)^p] \quad (2.12)$$

No entanto, Sutherland (1999) simplificou a equação (2.12), considerando que  $a=p=1$ , obtendo-se, deste modo, a equação (2.13).

$$\frac{\sigma_{máx.}}{\sigma_u} = 1 - b \log(N_0) \quad (2.13)$$

Na equação 2.13,  $b$  é um fator de fadiga do compósito, ou seja, quanto maior for o valor de  $b$  menor será a sua resistência à fadiga.

iv) Formas de solicitação de carga: A forma da solicitação também intervém no comportamento à fadiga dos compósitos. Considerando uma determinada amplitude de tensão, a vida de fadiga, varia de acordo com a razão de tensões ( $R=\sigma_{min.}/\sigma_{máx.}$ ). Para ensaios de compósitos de elevado número de ciclos (maior que 1000) e amplitude de tensão constante em cada condição de ensaio, podemos distinguir quatro casos diferentes de acordo com os intervalos de valores da razão de tensões. Assim, para uma faixa de valores de,  $1 < R < \infty$ , o compósito está solicitado apenas por tensões de compressão e o aumento do seu valor diminui a resistência à fadiga do laminado. De referir que,  $R=\infty$  representa uma solicitação de carga pulsante de compressão.

Para a faixa de valores de,  $-\infty < R < -1$ , o compósito está solicitado por tensões variáveis de compressão-tração com compressão dominante. Neste caso o aumento do valor da razão de tensões nesta faixa diminui a resistência à fadiga do compósito. Para  $R = -1$  (tensão alternada) verifica-se uma condição extrema onde se encontra o menor valor de resistência à fadiga do compósito laminado, (Jen *et al.*, 1998).

Na faixa de valores compreendida entre,  $-1 \leq R < 0$ , o compósito fica solicitado por tensões variáveis de tração-compressão com tração dominante e quanto menor for o valor de  $R$  menor será a resistência à fadiga do laminado. É importante salientar que  $R = 0$  representa a carga pulsante de tração.

Finalmente entre  $0 \leq R < 1$ , o compósito está solicitado por tensões de tração e quanto menor for o valor de  $R$  menor será a resistência à fadiga do laminado, (Ferreira *et al.*, 1997). Considerando-se, por exemplo,  $R = 10$  (1º caso) e  $R = 0,1$  (4º caso) a amplitude de tensão tem o mesmo valor, para a mesma tensão máxima aplicada. Porém, as solicitações são de tração para  $R = 0,1$  e de compressão para  $R = 10$ . Deste modo, poder-se-ia pensar que os resultados obtidos na curva S-N seriam iguais para estes dois modos de solicitação. No entanto, isto nem sempre acontece pois a iniciação e propagação de dano para solicitações de tração é diferente da verificada para solicitações de compressão. Assim, a resistência à fadiga em flexão é inferior à de tração-tração devido à fraca resistência que os compósitos apresentam perante solicitações de compressão.

De um modo geral, considerando um determinado período de vida, a amplitude de tensão admissível diminui com o aumento da tensão média aplicada. Por outro lado, para uma dada tensão média, a vida à fadiga diminui com o aumento da amplitude de tensão.

v) Frequência de solicitação: A influência da frequência de solicitação do compósito está relacionada com o seu aumento de temperatura. A temperatura do compósito aumenta normalmente com o aumento da frequência de solicitação e com o aumento da amplitude de tensão sendo este fenómeno conhecido como, “aquecimento por histerese”. A natureza viscoelástica dos polímeros origina uma diferença de fase entre as tensões e as deformações cíclicas na matriz, que resulta em acumulação de energia no material sobre a forma de calor. Devido às baixas condutividades térmicas do material o calor não é facilmente dissipado, o que gera gradientes de temperatura. No entanto, de um modo geral a resistência à fadiga é apenas ligeiramente afetada pelo aumento de frequência da solicitação, o que se explica pelo



bom comportamento térmico dos compósitos. É consensual, que para frequências de solicitação iguais ou inferiores a 5 Hz a influência deste parâmetro no aumento de temperatura é desprezável em laminados de matrizes poliméricas. Porém, a utilização de valores de frequência muito baixos, (inferiores a 1 Hz) para um número de ciclos elevado pode contribuir para a fluência do laminado.

vi) Efeitos ambientais: os compósitos de alto módulo de elasticidade, como o carbono/epóxico, são pouco sensíveis às condições ambientais (humidade e temperatura). Assim, experiências com exposições à humidade relativa de 98% e temperaturas de 175 °C não mostraram grandes alterações no comportamento à fadiga de compósitos carbono/epóxico, (Tanimoto *et al.*, 1976). Os compósitos com fibra de vidro são mais sensíveis à humidade devido às inferiores características de adesão fibra de vidro/matriz relativamente às fibras de carbono.

#### **2.7.4. Mecanismos de dano em fadiga**

O estudo dos mecanismos de dano em compósitos pode ser feito por análises micromecânica ou macromecânica, dependendo do tipo de caracterização que se deseja. Na identificação micromecânica considera-se o facto dos elementos constituintes do compósito (fibra e matriz) terem em geral características de resistência muito diferentes e, além disso, as características da interface fibra/matriz serem diferentes para ambos os constituintes. Na análise micromecânica também é possível considerar os danos e defeitos de fabrico. Os materiais compósitos reforçados com fibras apresentam mecanismos de dano que dependem das propriedades mecânicas e químicas dos seus constituintes (fibra, matriz e interface fibra/matriz). Assim, para fins de análise, estes mecanismos são subdivididos em mecanismos relacionados com as roturas da fibra, matriz e interface fibra/matriz.

A rotura da fibra ocorre quando uma fenda se propaga na direção transversal ao seu comprimento, provocando a separação do laminado pela destruição do elemento mais resistente. Contudo, este mecanismo de dano contribui pouco para a absorção de energia em relação aos demais. A rotura da matriz ocorre quando uma fenda contorna a fibra, provocando a rotura completa do compósito. Um fenómeno que promove o aumento da energia de fratura, e consequentemente da tenacidade, é a ramificação das fendas na matriz. Esta ramificação origina-se a partir do encontro de uma fenda e uma fibra, que se por hipótese forem

perpendiculares entre si, originam ramificações paralelas à fibra (isto é, a origem de fendas secundárias que provocam o descolamento entre a fibra e a matriz).

Os mecanismos de falha da interface baseiam-se nos mecanismos ou teorias de adesão entre fibra e matriz. Assim, se a adesão for comprometida, ocorrerá a rotura na interface. Contudo, convém salientar que a rotura pode ou não ocorrer na interface, isto é, a rotura pode ser adesiva (na interface) ou coesiva (na fibra ou matriz). Tais mecanismos podem ocorrer simultânea ou isoladamente, promovendo roturas por descolamento, ou interferirem noutros mecanismos como a delaminação.

Os compósitos unidirecionais possuem uma elevada resistência à fadiga na direção das fibras, o qual está relacionado com as boas propriedades destas para solicitações de carga cíclicas. Nos materiais com fibra de alto módulo de elasticidade, como é o caso do carbono/epóxico, as curvas S-N são praticamente planas e estão próximas de resultados da resistência estática. Dependendo do valor máximo da tensão aplicada, dois mecanismos de dano podem ocorrer em compósitos unidirecionais. Para cargas mais elevadas, o dano inicia-se pela rotura individual de algumas fibras. Isto origina uma zona de concentração de tensões e promove a rotura de fibras contíguas. Rapidamente este fenómeno debilita o compósito resultando no seu colapso que pode ocorrer para baixo número de ciclos. Para cargas de fadiga mais baixas, as tensões nas fibras são inferiores à sua resistência mas a deformação da matriz pode exceder o limite de fadiga. Neste caso, o dano inicia-se por rotura da matriz que induz descoesão fibra/matriz. Este processo ocorre de uma forma progressiva e pode ocorrer durante um elevado número de ciclos. Para valores intermédios da solicitação o mecanismo de dano consiste numa mistura dos dois processos descritos. Assim, a rotura de algumas fibras induz uma sobrecarga na matriz e na interface fibra/matriz, originando a descoesão entre ambas e a rotura da matriz.

Quanto aos compósitos multidirecionais, apresentam menores rigidez e resistência que os unidirecionais relativamente a solicitações de carga na direção das fibras. Como consequência o mecanismo de dano é diferente e a sua sequência pode ser dividida em três fases. A primeira fase caracteriza-se por uma queda abrupta da rigidez relacionada com a rotura da matriz nas camadas com orientação diferente da solicitação. Em geral, consiste em descoesão fibra/matriz provocando microfissuras que coalescem e conduzem à rotura da matriz. A descoesão está ligada à diferença de rigidez entre matriz e fibra e a fatores

concentradores de tensões. Após a primeira fase de iniciação a fissura propaga-se paralelamente às fibras e estende-se a toda a espessura da camada. A densidade destas fissuras aumenta com o número de ciclos até um valor crítico, provocando um ligeiro decréscimo da rigidez. Após a segunda fase as fissuras atingem as interfaces entre camadas com orientações diferentes, originando delaminações, cuja propagação rápida resulta na separação do laminado o que promove a rotura de fibras das camadas alinhadas com a solicitação, conduzindo à rotura final do laminado.

Os ciclos de tração-compressão são geralmente críticos nos laminados multidirecionais. Assim, os picos de tração induzem a fissuração e a iniciação da delaminação e os de compressão são responsáveis pela propagação instável desta. Finalmente refira-se, que os compósitos multidirecionais apresentam menor resistência à fadiga que os unidirecionais quando a solicitação de carga está alinhada com as fibras e que a diminuição de resistência é mais acentuada quanto maior for o ângulo entre a solicitação de carga e as fibras. A exceção ocorre quando se adiciona uma pequena percentagem de camadas a 90° num compósito unidirecional, pois estas impedem o aparecimento da rotura da matriz sem afetar de modo comprometedor a rigidez longitudinal.

Os compósitos de tecido apresentam mecanismos de dano similares aos multidirecionais. Todavia a sua resistência à fadiga é inferior devido à ondulação das fibras. De facto, as zonas de ondulação constituem fontes de iniciação de fissuração da matriz e de delaminação.

#### ***2.7.5. Mecanismos de iniciação e propagação de fendas, matriz/nanopartículas***

O reforço das matrizes poliméricas com nanopartículas pode fornecer muitas possibilidades para aumentar a resistência à fadiga dos materiais compósitos. O aumento da resistência à fadiga destes materiais é conseguido para combinações específicas dos constituintes da matriz e do reforço, características interfaciais (matriz/reforço), métodos de processamento e fatores geométricos associados com os arranjos da fase de reforço na matriz.

A adição de nanopartículas à matriz polimérica pode ter um papel positivo na medida em que estas vão interferir com os mecanismos de dano. No entanto, as nanopartículas introduzem heterogeneidades na matriz e deste modo podem funcionar como defeito e assim contribuir para a iniciação de fissuras. Consequentemente as propriedades da matriz do

compósito tornam-se determinantes. Se a matriz apresentar um comportamento frágil, a sua resistência à fadiga está mais ligada à fase de iniciação da fissura. Uma vez a fenda iniciada, a sua propagação torna-se um processo rápido. No caso de a matriz ser dúctil, há uma maior resistência à propagação de fendas pelo que a dispersão de nanopartículas na matriz não compromete a resistência total de fadiga. O tipo de comportamento da matriz (frágil ou dúctil) e a adesão nanopartículas/matriz determinam os efeitos das nanocargas na iniciação de fendas.

Devido à grande quantidade de ligações cruzadas, os polímeros termoendurecíveis possuem um comportamento extremamente frágil à temperatura ambiente. Segundo Tang *et al.*, (2012) a adição de nanopartículas rígidas à matriz proporciona um aumento da rigidez em conjunto com a melhoria da tenacidade da matriz polimérica. A melhoria destas propriedades pode ser relacionada com a iniciação e propagação de fendas por fadiga. Assim, a incorporação de partículas rígidas de tamanho micrométrico podem alterar os mecanismos envolvidos na propagação da fenda, contudo, esses efeitos ainda não são completamente compreendidos. Segundo Tang *et al.*, (2012), estudos recentes indicam que pode haver um efeito similar ao provocado por partículas macias (elastoméricas), onde há o descolamento das partículas e posterior deformação plástica da matriz polimérica. Quando comparada à adição de elastómeros, a adição de partículas rígidas tende a proporcionar menores aumentos de tenacidade, porém, também resulta num material mais rígido. Um relato desta comparação pode ser visto no trabalho de Tang *et al.*, (2012), onde a adição de uma fração mássica de 9% de nanopartículas de sílica a uma resina de epóxido proporcionou aumentos de 74% na tenacidade à fratura e de 21% no módulo de elasticidade.

Diversos resultados contraditórios podem ser encontrados acerca dos fatores que influenciam a tenacidade com o uso de nanopartículas rígidas. Por exemplo, Zerda e Lesser (2001) relataram que a incorporação de nanopartículas de argila apresenta melhores resultados quando estas não estão perfeitamente dispersas na matriz. Também não há consenso quanto ao efeito do tamanho das nanopartículas (Dittanet, 2012; Lauke, 2008). Por outro lado, segundo Hsieh *et al.* (2010) a variação do tipo de matriz epoxídica e assim da densidade de ligações cruzadas bem como a interação nanopartículas/matriz foi ainda pouco estudada. Em adição Ruiz Pérez *et al.* (2008) afirmam que as taxas de deformação e os aspetos geométricos são frequentemente utilizados em desconformidade com as normas recomendadas. Para melhor compreensão/comparação dos efeitos de cada tipo de nanopartícula na tenacificação

de sistemas epóxicos, os pontos seguintes apresentam uma descrição dos mecanismos de fratura tais como:

- i) Imobilização da fenda (*crack pinning ou crack trapping*);
- ii) Deflexão da fenda (*crack deflection*);
- iii) Cavitação e cedência por corte (*cavitation-shear yielding*);
- iv) Camada de polímero imobilizada;
- v) Formação de crazes múltiplas (*multiple crazing*);
- vi) Cedência por corte (*Shear yielding*).

i) Imobilização da fenda (*crack pinning*): a porção da frente de propagação da fenda que está situada entre obstáculos pode prosseguir, mas para isso ela curva-se (figura 2.25). Assim, há um aumento da energia necessária para a propagação, ou seja, há um aumento na resistência do material à propagação de fendas. Quando em nanocompósitos, antes da frente de propagação da fenda encontrar a nanopartícula, ela encontra a interfase entre a nanopartícula e a matriz polimérica. Neste caso há a absorção gradual da energia da frente de propagação pela interfase, até que finalmente a frente de propagação da fenda encontra a nanopartícula.

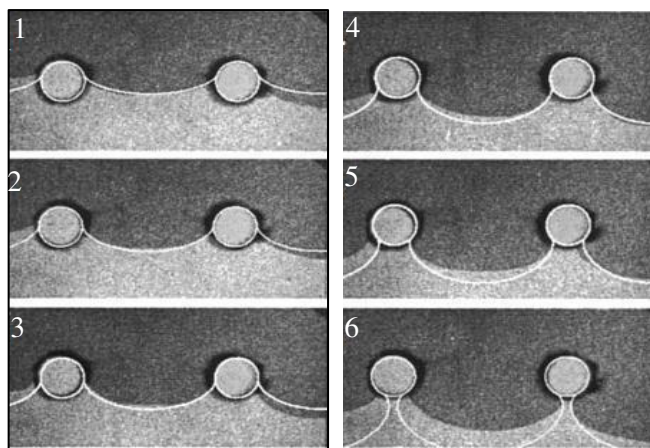


Figura 2.25. Propagação de uma fenda quando na presença de nanopartículas.

Na figura 2.25 pode-se ver a sequência do mecanismo de imobilização de fenda. No caso de nanocompósitos, a frente de propagação da fenda comporta-se de um modo um pouco diferente do mostrado na figura 2.25. Antes que a frente de propagação contorne a nanopartícula e volte a reencontrar-se, há o descolamento da nanopartícula. Isto ocorre porque

a energia necessária para que a frente de propagação contorne a nanopartícula é maior que a energia necessária para arrancá-la.

Segundo Johnsen *et al.*, (2007), a imobilização da fenda ocorre apenas quando a nanopartícula (ou um aglomerado de nanopartículas) é maior que o deslocamento de abertura na ponta da fenda. Se o deslocamento de abertura da fenda for muito maior que o tamanho de partícula, a propagação da fenda não terá interação com as nanopartículas, e o material comportar-se como sendo contínuo e homogêneo. É possível identificar este mecanismo através de microscopias da superfície de fratura. Segundo Wetzel *et al.*, (2006), quando há o descolamento da nanopartícula pode haver formação de fendas secundárias e de uma nova superfície de fratura (a camada de polímero aderida à partícula é arrancada em simultâneo).

ii) Deflexão da fenda (“*crack deflection*”): Neste mecanismo de fratura assume-se que, ao encontrar uma partícula de uma segunda fase (nanopartícula), a frente de propagação é forçada a mudar de direção, torcendo-se e inclinando-se (figura 2.26). Isto provoca uma mudança local no modo de propagação da fenda. Essa propagação local em modo misto induz um aumento na área superficial de fratura o que aumenta a tenacidade, (Johnsen *et al.*, 2007).

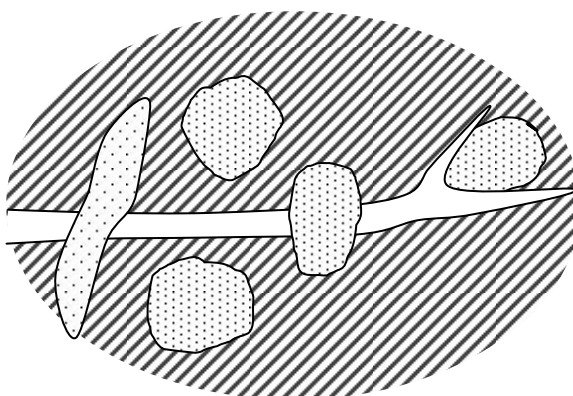


Figura 2.26. Deflexão da frente de fenda em torno de partículas de segunda fase.

Faber e Evans (1983) apresentaram um estudo referente aos fatores relacionados com o mecanismo de deflexão da fenda, tamanho e geometria das partículas de segunda fase, e a fração volumétrica dessas partículas. Nesse estudo, estes autores concluíram que o mecanismo apresentado é insensível às variações no tamanho das partículas. Em contrapartida, variações

na geometria e na quantidade (implicando uma menor distância entre partículas) têm grande influência na ocorrência deste mecanismo. Estes autores observaram ainda, que a geometria da partícula que proporciona maiores aumentos na tenacidade (por deflexão da fenda) é a cilíndrica com elevada razão de aspecto. A fenda durante a sua propagação ao encontrar a partícula muda a sua trajetória de modo a contorná-la percorrendo assim um maior caminho conforme representado na figura 2.27.

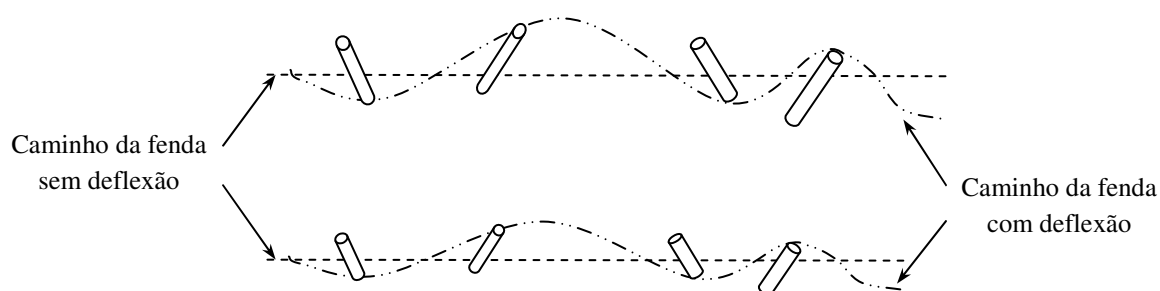


Figura 2.27. Efeito da razão de aspecto de partículas cilíndricas no mecanismo de deflexão.

iii) Cavitação e cedência por corte (“*cavitation-shear yielding*”): No caso de resinas epoxídicas tenacificadas com nanopartículas, o mecanismo de cavitação e cedência, que consiste na ocorrência de macrovazios e posterior deformação plástica por corte dos mesmos, é tido como o principal responsável pelo aumento da tenacidade. O campo de tensões na frente da fenda provoca dois processos, que interagem entre si, e são responsáveis pela ocorrência deste mecanismo. Primeiro, há a formação de um campo de tensões tridimensional na frente da ponta da fenda, que produz uma dilatação que provoca a falha da adesão entre nanopartícula e matriz polimérica, como demonstrado na figura 2.28

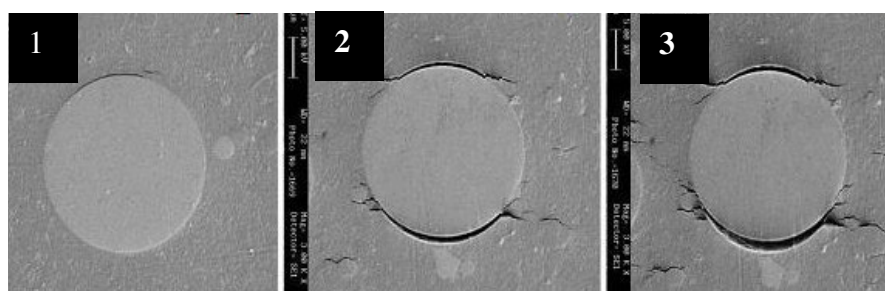


Figura 2.28. Falha de adesão entre micropartícula e matriz polimérica (Tsui *et al.*, 2006).

O segundo processo é o início e crescimento de deformação de corte na matriz polimérica. Como essa deformação ocorre entre duas partículas (ou vazios), iniciando-se numa e terminando noutra, a cedência da matriz fica restrita a uma pequena região (na forma de bandas de corte). Os dois processos são complementares já que, como as cavidades formadas possuem um menor nível de constrangimento, a matriz polimérica pode alcançar um maior nível de deformações que por sua vez, aumentam a possibilidade de falha na adesão nanopartículas/matriz. A identificação da ocorrência deste mecanismo, de acordo com Johnsen *et al.*, (2007), pode ser feita através de microscopias eletrônicas das superfícies de fratura, onde é possível visualizar os vazios deixados por nanopartículas que se soltam após a fratura. Isto pode ser visualizado na figura 2.29. onde os vazios estão identificados por círculos.

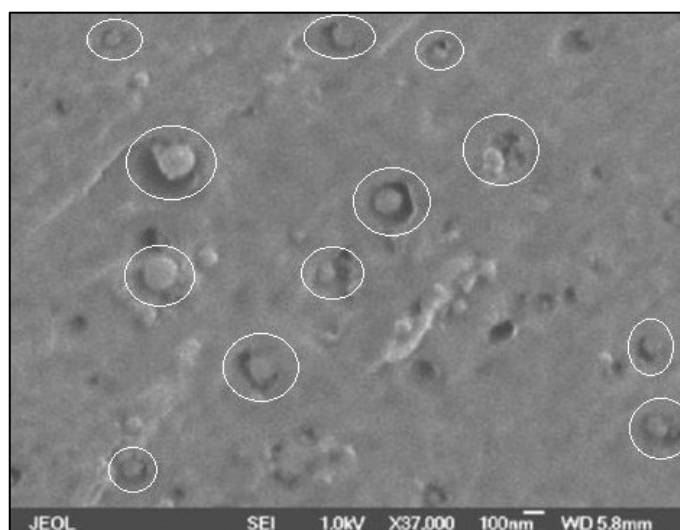


Figura 2.29. Ocorrência de cavitação ao redor de nanopartículas (Ajayan *et al.*, 2003).

iv) Camada de polímero imobilizada: Zhang *et al.*, (2006) num estudo sobre o efeito da distância entre partículas em nanocompósitos epóxico/sílica observaram que para uma mesma concentração, esta distância tende a diminuir consideravelmente com a diminuição do tamanho das partículas. Por outro lado, Qiao e Brinson (2009) relataram que isto facilita a percolação da interfase nanopartículas/matriz polimérica. Segundo Zhang *et al.*, (2006), as nanopartículas podem formar uma espécie de estrutura “*core-shell*”, com a camada polimérica como mostra a figura 2.30. Quando a distância entre partículas atinge valores



menores que o próprio diâmetro da partícula há a formação de uma rede percolada da interfase, que irá dominar as propriedades do nanocompósito. A formação desta rede percolada, onde as cadeias poliméricas possuem baixa mobilidade, implicaria num mecanismo diferenciado de fratura, e que segundo Johnsen *et al.*, (2007), pode ser identificado através de aumentos na temperatura de transição vítrea da matriz polimérica.

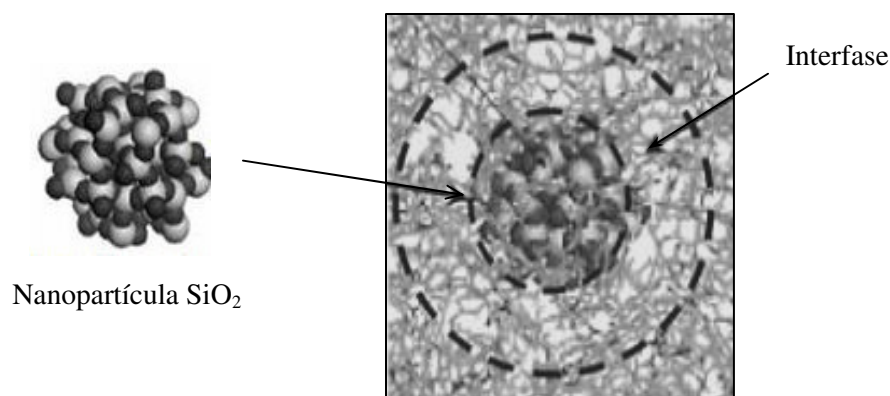


Figura 2.30. Formação da estrutura do tipo “core-shell” nanopartículas/interfase (Zhang *et al.*, 2006).

v) Formação de crazes múltiplas (“Multiple crazing”): este mecanismo de dano propõe que o início da formação de “crazes” ocorre em regiões de concentração de tensão, ao redor das nanopartículas. Já o fim da “craze” ocorre quando esta encontra uma nanopartícula; isto provoca a estabilidade da “craze” e evita que ela cresça numa fenda. Como existe o fim da “craze” na nanopartícula, e a fenda não chega a iniciar no interior da “craze”, a ocorrência deste mecanismo possibilita a absorção de uma grande quantidade de energia antes de uma eventual falha.

vi) Cedência por corte (“Shear yielding”): a ocorrência deste mecanismo baseia-se na possibilidade de haver deformações por corte que atuariam absorvendo a energia que seria utilizada na propagação da fenda. Estas deformações poderiam ocorrer tanto como bandas de corte como numa forma difusa. Assim como no caso anterior, as deformações por corte teriam início em regiões de concentração de tensão, como por exemplo em nanopartículas. De acordo

com Kinloch *et al.*, (1983), o mecanismo de cedência por corte pode ser identificado por linhas formadas a 45° com a direção de propagação da fenda como representado esquematicamente na figura 2.31.

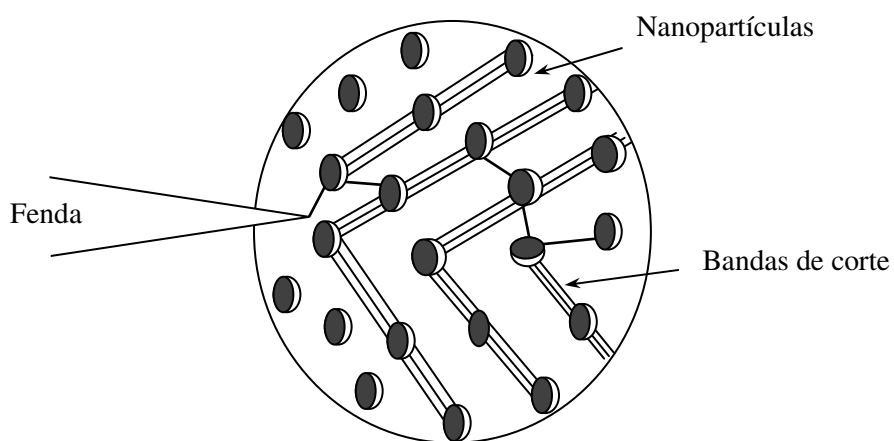


Figura 2.31. Formação de bandas de corte em nanopartículas (Dittanet 2012).

## CAPÍTULO 3

### *PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS*

*Neste capítulo são apresentados e descritos os materiais, processos de fabrico e equipamentos usados nos ensaios. Além disso, são descritos os procedimentos utilizados de modo a caracterizar o comportamento mecânico dos compósitos de fibra de vidro de matrizes modificadas com nano-argila e nanotubos de carbono.*

### **3.1. Materiais e processos de fabrico**

Este trabalho consiste em investigar os efeitos sobre o comportamento mecânico resultantes da adição de diferentes frações mássicas de nanopartículas (NC e MWCNT) na matriz epoxídica de um compósito laminado convencional de fibra de vidro. O fabrico destes materiais torna-se um processo complexo, principalmente devido à dificuldade em dispersar as nanopartículas e controlar as suas orientações na matriz. Para além dos diferentes métodos de fabrico destes materiais, existe um conjunto de parâmetros relacionados com os seus constituintes que influenciam a sua qualidade final e assim o seu desempenho mecânico. Nas secções que se seguem, são caracterizados os constituintes dos compósitos bem como todos os procedimentos de fabrico usados.

#### **3.1.1. Materiais**

Os compósitos laminados foram fabricados usando os seguintes constituintes:

- i) Matriz: resina epoxídica Biresin<sup>®</sup>CR120, formulada por bisfenol A, combinado com o agente endurecedor CH120-3, ambos os constituintes fornecidos pela empresa Sika (Estugarda, Alemanha). A mistura destes constituintes resulta num sistema com boas propriedades mecânicas, excelente adesão e elevada resistência química. Devido à sua baixa viscosidade e longa vida útil média a 25 °C, é especialmente adequado para técnicas de infusão de resina. A viscosidade da mistura, epóxido e agente de cura a 25 °C é de 240 mPas. A relação da mistura entre a resina de epóxido e o agente de cura usada foi de 10:3, em peso, tal como recomendado pelo fabricante.
- ii) Nano-argila: organo-montmorilonita (OMMT), Nanomer I.30E com superfície organicamente modificada com octadecilamina de amónio para se dispersar facilmente na resina de epóxido, fornecida pela empresa Nanocor (Hoffman Estates, Illinois, EUA). A argila Nanomer I.30E caracteriza-se por elevada pureza com frações em peso de 70% a 75% de montmorilonita e 25% a 30% de octadecilamina de amónio. Com uma densidade média de 1,71 g/cm<sup>3</sup>, a sua maior dimensão tem um comprimento médio de 9,5 µm, medido por análise em difração laser granulométrica, utilizando o equipamento “Malvern Mastersizer 2000”.

- iii) Nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT): produzidos pelo método de deposição química em vapor (CVD) foram fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich, (St. Louis, Missouri, EUA). De acordo com a ficha técnica do fabricante têm 98% de carbono, diâmetro médio de 6,6 nm e 5  $\mu$ m de comprimento. Os MWCNT foram adquiridos com as superfícies funcionalizadas. De acordo com a literatura tem sido demonstrado que as superfícies dos MWCNT amino-funcionalizadas aumentam a capacidade de dispersão na matriz epoxídica e podem fornecer ligações covalentes.
- iv) Fibras de vidro: tecidos tri-direcionais de fibra de vidro E de referência ETX 450, com as fibras orientadas nas direções 0°/+45°/-45° e uma massa de 450 g/m<sup>2</sup>, fornecidos pela empresa Saapi (Milão-Itália).

### ***3.1.2. Preparação das suspensões, epóxido/nanopartículas***

O fabrico dos compósitos laminados reforçados com nanopartículas consistiu numa preparação prévia de suspensões de epóxido/nanopartículas usando diferentes frações em peso de nano-argila, OMMT ou MWCNT. As figuras 3.1 (a) a 3.1 (e) mostram uma representação esquemática das diversas etapas do processo de preparação das suspensões epóxido/nanopartículas. Após a pesagem das quantidades desejadas de nanopartículas, estas foram dispersas na matriz de resina de epóxido, utilizando uma elevada velocidade de rotação. Na preparação da mistura foram seleccionados o tempo e velocidade de rotação, de modo a obter uma boa dispersão, com estrutura intercalada/esfoliada e quebrar possíveis aglomerados de nanopartículas.

A mistura de resina, com a quantidade desejada de nano-argila OMMT, foi realizada a uma taxa média de aproximadamente 8000 rpm durante 1 h, usando uma misturadora de lâminas. Em seguida, foi desgaseificada sob vácuo durante 15 minutos e depois foi adicionado o agente endurecedor. O processo de preparação da mistura, epóxido/nano-argila terminou com uma nova desgaseificação durante um período de 5 minutos. Por outro lado, a mistura de resina e quantidade desejada de MWCNT foi realizada utilizando uma velocidade de rotação de 8000 rpm durante 15 minutos, seguida de desgaseificação sob vácuo por um período de 15 minutos, antes da adição do agente endurecedor. Posteriormente foi adicionado o endurecedor e procedeu-se a nova desgaseificação durante um período de 5 minutos. No final do processo

resultaram suspensões, resina de epóxico/nanopartículas com viscosidades superiores às da resina pura. No entanto, observou-se que o aumento de viscosidade relacionado com a adição das nanopartículas não comprometia o processo de fabrico e assim a qualidade do compósito.

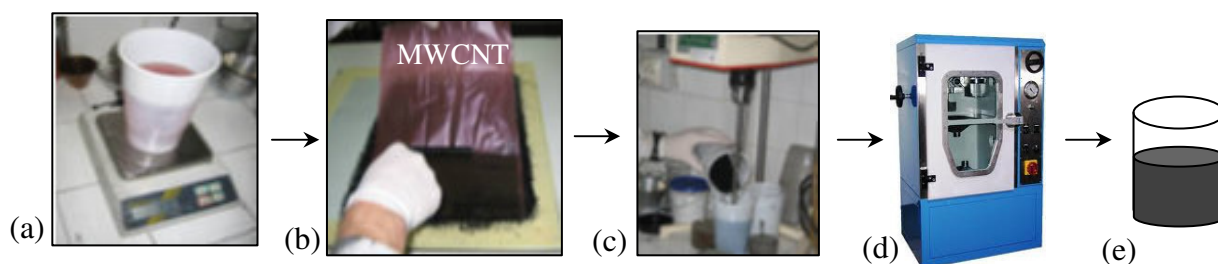


Figura 3.1. (a) e (b) Preparação dos componentes; (c) Dispersão de nanopartículas; (d) Desgaseificação da mistura; (e) Mistura epóxico/nanopartículas.

### 3.1.3. Fabrico dos compósitos fibra de vidro/epóxico/nanopartículas

Os compósitos foram fabricados utilizando o processo de moldação assistida a vácuo (vacuum bagging) representado esquematicamente na figura 3.2. O processo de moldação assistida a vácuo é uma extensão do processo manual, em que é aplicada pressão no laminado para melhorar a sua consolidação. O ar dentro do saco é extraído através de uma bomba de vácuo. No seu interior cria-se uma pressão, resultante da pressão atmosférica exterior e da flexibilidade do saco, que provoca a consolidação do laminado. Adicionalmente, o saco de vácuo reduz a quantidade de produtos voláteis durante a cura, assim como bolhas de ar que possam ocorrer durante o processo de fabrico; Tsai e Cheng (2009).

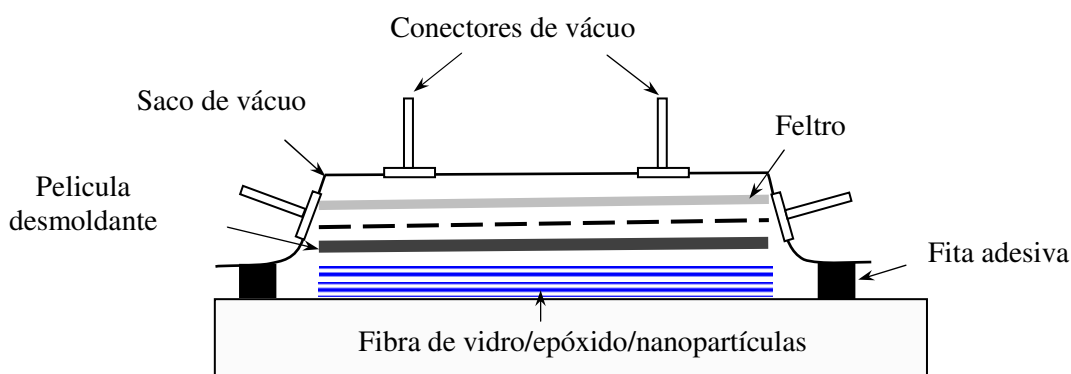


Figura 3.2. Representação esquemática do processo de fabrico “vacuum bagging”.

Na figura 3.3 é mostrada uma representação esquemática das diferentes etapas do processo de fabrico dos compósitos laminados, fibra de vidro/epóxico/nanopartículas. A resina modificada com nanopartículas, previamente preparada como descrito na secção 3.1.2, foi dispersa e impregnada pelo método de contato manual (“hand lay up”) nas camadas de tecido de fibra de vidro. No fabrico dos compósitos foram aplicadas alternadamente camadas de tecido de fibra de vidro e a resina epoxídica modificada com nanopartículas, garantindo uma completa impregnação das fibras. Todas as camadas foram orientadas na mesma direção e submetidas a uma compressão de 0,1 MPa para consolidação do laminado. De seguida o molde foi colocado no saco de vácuo com quatro conectores de vácuo localizados de modo a obter boa qualidade de dispersão e orientação das nanopartículas na matriz como representado na figura 3.2. Com o objetivo de facilitar a desmoldação das placas de compósito, foi ainda utilizado um filme desmoldante, que promove a separação entre a superfície do compósito e o molde. De seguida o compósito laminado com 10 camadas de fibra foi curado à temperatura ambiente durante 8 horas. Terminado o processo de cura seguiu-se um processo de pós-cura com ciclos térmicos de 55 °C durante 16 h, 75 °C durante 3 h e 120° C durante 12 h. Foram assim fabricados cinco compósitos laminados com diferentes formulações da matriz.

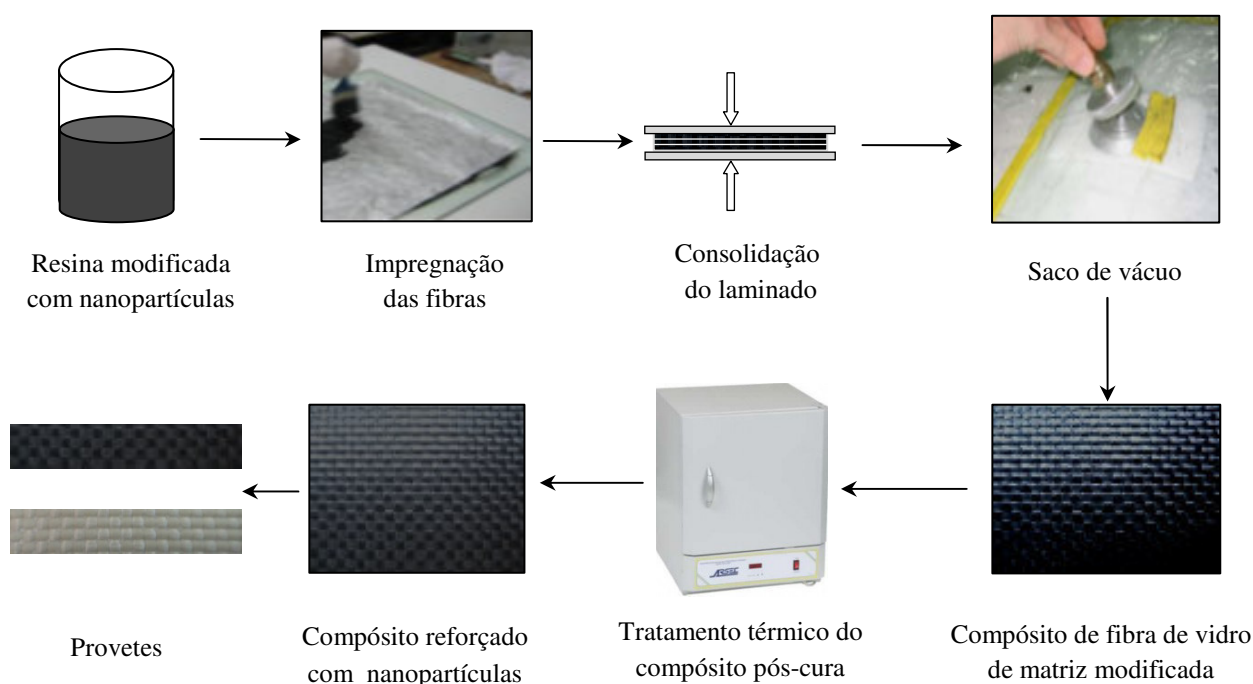


Figura 3.3. Etapas do processo de fabrico dos compósitos nano-reforçados.

A tabela 3.1 apresenta cinco materiais compósitos que diferem no tipo e fração em peso de nanopartículas dispersas na matriz. A fração em peso de nanopartículas foi selecionada de modo a facilitar a sua dispersão e exfoliação na resina. De acordo com Grimmer et al. (2008), o aumento da fração mássica de nanopartículas conduz a um aumento substancial da viscosidade da mistura, o que poderá causar problemas de dispersão e impregnação das fibras, afetando assim as propriedades mecânicas do compósito.

Tabela 3.1. Formulação da matriz dos compósitos.

Compósito	Epóxido (%)	OMMT (%)	MWCNT (%)
GF/E	100,0	-	-
GF/ENC1	99,0	1,0	-
GF/ENC3	97,0	3,0	-
GF/ENT0,5	99,5	-	0,5
GF/ENT1	99,0	-	1,0

No final do processo de fabrico dos compósitos resultaram placas com 300 mm de comprimento, 100 mm de largura e  $4 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$  de espessura. Das placas foram maquinados e polidos os provetes para realização dos ensaios experimentais de caracterização mecânica previstos. Inicialmente foram cortados provetes com dimensões próximas das desejadas, com recurso a uma serra de fita contínua. Posteriormente, as geometrias e dimensões finais dos provetes foram obtidas pelo processo de fresagem. Nas operações de corte houve o cuidado de regular as velocidades de avanço das máquinas e utilizar arrefecimento contínuo por ar comprimido. Estes procedimentos de execução são recomendados pela norma ISO 3268 e destinam-se a evitar o aumento de temperatura e delaminação dos provetes durante as operações de corte dos provetes.

As espessuras finais dos provetes dos cinco compósitos foram medidas e mostraram uma variação média na ordem de 0.1 mm. A adição das nanopartículas conduziu a um aumento na viscosidade da mistura resultando num pequeno aumento da espessura interfacial do laminado e, assim, da espessura total dos provetes. No entanto, o aumento referido foi



relativamente pequeno e atingiu um valor máximo aproximado de 0,3 mm para os provetes do compósito GF/ENC3. Por outro lado, foram medidos os valores das densidades dos cinco compósitos usando o princípio de Arquimedes. Os resultados obtidos mostraram pequenas variações de densidade registrando-se valores da ordem de  $1,63 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$ . Com base nos valores referidos e dados do fabricante da fibra calculou-se uma fração mássica de fibra a variar entre 74% e 75%.

#### 3.1.4. Morfologia dos compósitos fibra de vidro/epóxido/nanopartículas

Para avaliar a dispersão das nanopartículas (nano-argila e MWCNT) na matriz foi usada Microscopia Eletrônica. As amostras ultrafinas foram preparadas usando um ultra-micrótomo da marca Leica e modelo EM FCS mostrado na figura 3.4 (a). As análises morfológicas foram observadas no Microscópio Eletrônico de Varrimento de Ultra-alta Resolução com Emissão de Campo da marca FEI, modelo Nova 200 Nano SEM. Para obter as micrografias foi usada uma tensão de aceleração de 15 kV. O microscópio Nova 200 Nano SEM mostrado na figura 3.4 (b) é um microscópio com ultra elevada resolução, inferior a 1,8 nm tanto em alto como em baixo vácuo.

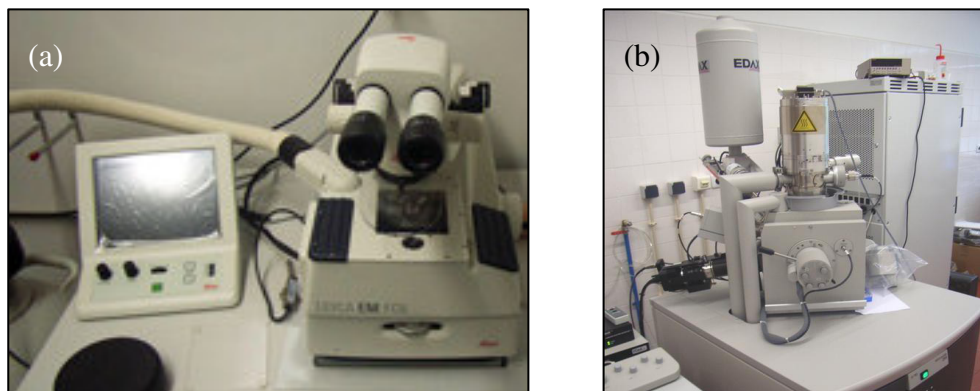


Figura 3.4. Equipamento de análise morfológica: (a) ultra-micrótomo; (b) microscópio eletrônico de varrimento de ultra- alta resolução FEI Nova 200 Nano SEM.

Nas figuras 3.5 (a) e 3.5 (b) são mostrados exemplares das observações para compósitos de matriz modificada com frações de 1% em peso de nano-argila e MWCNT, respetivamente. As imagens TEM mostram morfologias diferentes para os compósitos de matriz modificada com

nano-argila e MWCNT. Por um lado a figura 3.5 (a), mostra uma boa intercalação e esfoliação parcial da nano-argila na matriz. Por outro lado, a figura 3.5 (b) mostra uma dispersão menos conseguida, com a presença de alguns aglomerados de nanotubos de carbono na matriz.

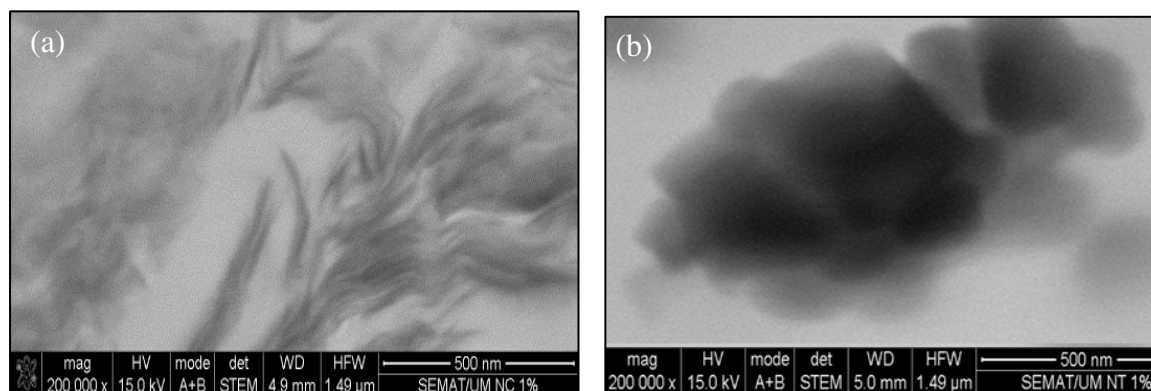


Figura 3.5. Observações TEM da morfologia dos compósitos de matriz modificada com: (a) nano-argila, OMMT; (b) nanotubos de carbono de parede múltipla, MWCNT.

Tendo em vista a necessidade de caracterizar o comportamento mecânico das cinco formulações de compósitos referenciadas na tabela 3.1, foram realizados ensaios experimentais com diferentes solicitações de carga. Assim nas secções seguintes vão ser apresentados e descritos todos os equipamentos, provetes e suas geometrias bem como procedimentos experimentais utilizados. Os ensaios realizados foram enquadrados no âmbito dos objetivos previamente definidos e apresentados no capítulo 1 deste trabalho.

### 3.2. Ensaios de tração uniaxial

Os ensaios estáticos de tração uniaxial tiveram como objetivo avaliar a resistência à tração das diferentes formulações de compósitos. Os resultados apresentados e discutidos nesta secção serviram como parâmetros base na caracterização do comportamento à fadiga sob solicitações de carga tração-tração. Todos os ensaios decorreram à temperatura ambiente e segundo os procedimentos descritos na norma ASTM D 3039/D 3039M (2008). Foram usados provetes com geometria e dimensões mostradas na figura 3.6 (a) também utilizados por autores como Ferreira, (1997) e Khan (2011).

Os ensaios foram realizados numa máquina do tipo eletromecânico da marca Instron, modelo 406 com uma capacidade de carga de 100 kN e uma velocidade máxima do travessão de 500 mm/min, mostrada na figura 3.6 (b). Esta máquina é constituída por um motor que através de um sistema de polias e correias, transmite o movimento a dois parafusos sem-fim. Estes fazem movimentar verticalmente o travessão superior da máquina induzindo a carga no provete de teste. O controlo é feito por uma consola elétrica de comando, a qual permite ainda a aquisição em tempo real dos sinais da carga, deslocamento do travessão e extensão do provete. Os resultados podem ser registados numa impressora, ou adquiridos por uma porta interface IEEE-488 que possibilita a ligação da consola a um computador.

Em todos os ensaios foi utilizada uma taxa de deslocamento do travessão de 2 mm/min e para cada condição de ensaio foram testados quatro provetes, tendo sido os dados posteriormente tratados em função dos respetivos valores médios.

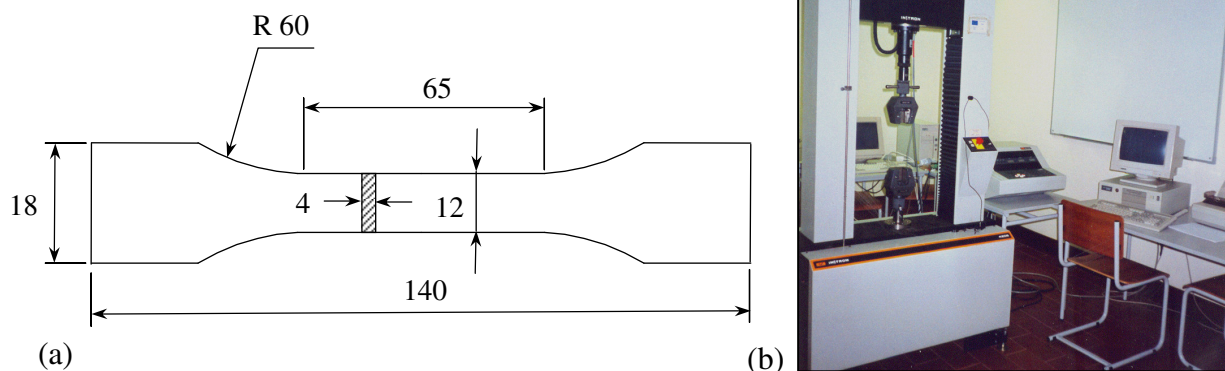


Figura 3.6. (a) Geometria e dimensões do provete (mm); (b) Máquina de ensaios de tração.

A resistência à tração dos compósitos com diferentes frações em peso de nanopartículas foi avaliada a partir dos valores máximos das respetivas curvas tensão-deformação. Tendo em conta que a resistência à tração dos compósitos é dominada pelas propriedades da fibra, a curva tensão-deformação é linear e a falha súbita ocorre quando a tensão máxima é atingida. A tabela 3.2 e figura 3.7 resumem os valores médios e desvios padrão da resistência estática à tração para cada uma das formulações de compósitos referenciados. Da análise de resultados,

verifica-se que a modificação da matriz epoxídica com nanopartículas conduziu a diminuições na resistência estática sob solicitação de carga em tração na ordem dos 3% a 8% em relação ao compósito de controlo.

Tabela 3.2. Resistência estática à tração obtida para os compósitos laminados.

Compósito	Tensão máxima $\sigma_{ut}$ (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Variação $\sigma_{ut}$ (%)
GF/E	332,5	21,6	---
GF/ENC1	321,3	17,6	-3,4
GF/ENC3	305,4	15,5	-8,2
GF/ENT0,5	318,8	4,9	-4,1
GF/ENT1	309,8	14,7	-6,8

Numa primeira análise, poderemos ser levados a atribuir estes resultados ao efeito negativo da modificação da matriz epoxídica com nanopartículas. No entanto a diminuição é pouco significativa tendo em conta a dispersão de resultados estatísticos expressa através do desvio padrão. Por outro lado, para solicitações de tração uniaxial a resistência estática é dominada pelas propriedades da fibra e não deve ser influenciada pelas propriedades da matriz. Além disso, os tecidos de fibras adotadas neste estudo são costurados por meio de fios que podem resultar em compósitos com fibras onduladas. Quando os provetes com fibras onduladas são ensaiados na direção das fibras, o mecanismo de falha não é dominado pela rotura das fibras. De facto, as zonas de fibras onduladas constituem fontes de iniciação de fissuras da matriz e delaminação. Como resultado, o efeito das fibras onduladas em conjunto com efeitos geométricos resultantes dos pequenos aumentos da espessura dos compósitos nano-reforçados em relação ao compósito de controlo podem ter sido os principais responsáveis pelas variações de resistência à tração verificadas.

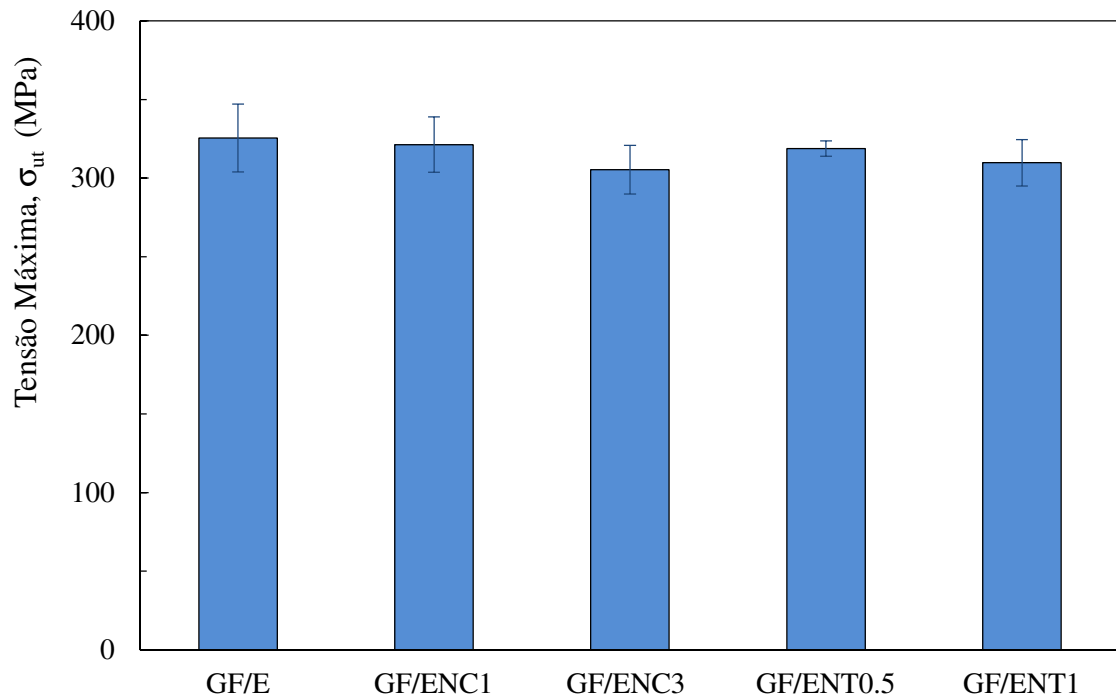


Figura 3.7. Resistência estática dos compósitos solicitados com cargas de tração.

### 3.3. Ensaios de flexão em três pontos

Os ensaios estáticos de flexão em três pontos tiveram também como objetivo avaliar a resistência estática das diferentes formulações de compósitos. Os resultados apresentados e discutidos nesta secção serviram como parâmetros de base no estudo de comportamento à fadiga sob solicitações de flexão em três pontos.

Foram usados provetes com geometria e dimensões indicadas na figura 3.8 (a). Os ensaios decorreram na máquina Instron, modelo 406-100 kN descrita na secção 3.2. e mostrada na figura 3.6 (b). Em todos os ensaios foi utilizada uma velocidade de deslocamento do travessão de 3 mm/min. A resistência estática à flexão dos provetes é calculada a partir da seguinte equação:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3.1)$$

Para cada condição de ensaio foram testados quatro provetes tendo sido os dados posteriormente tratados em função dos respectivos valores médios.

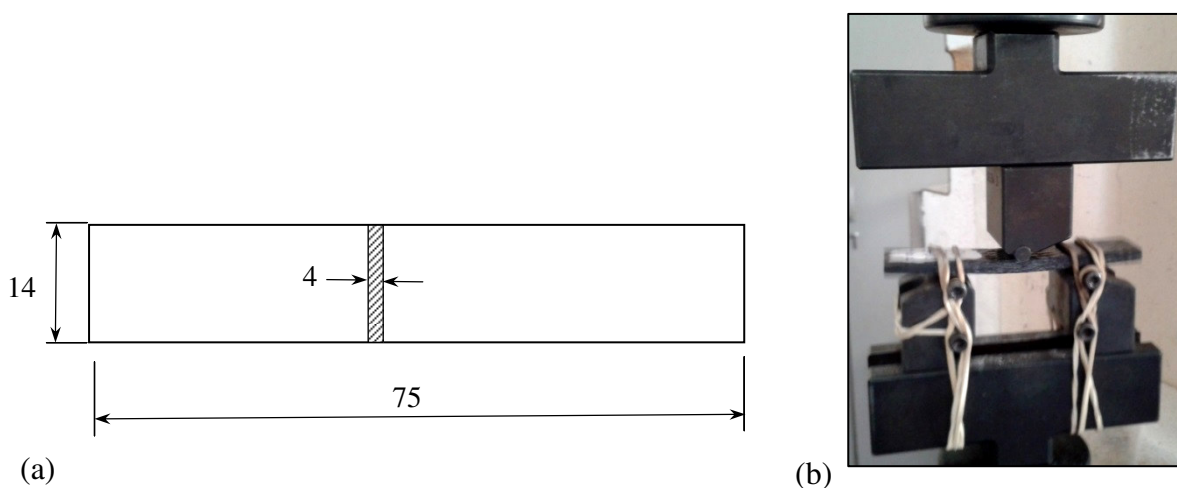


Figura 3.8. (a) Geometria e dimensões do provete (mm); (b) Ensaio de flexão em três pontos.

A tabela 3.3. e figura 3.9 resumem os valores médios e desvios padrão da resistência estática para solicitações de carga de flexão em três pontos.

Tabela 3.3. Resistência estática à flexão obtida para os compósitos laminados.

Compósito	Resistência máxima $\sigma_{uf}$ (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Variação $\sigma_{uf}$ (%)
GF/E	373,1	28,2	---
GF/ENC1	364,9	15,8	-2,2
GF/ENC3	319,6	12,4	-14,3
GF/ENT0,5	360,9	38,5	-3,3
GF/ENT1	370,5	9,7	-0,7

Para este modo de solicitação verificam-se aumentos substanciais da resistência estática para todos os compósitos, em relação ao modo de solicitação em tração. À semelhança da

resistência estática à tração também para este modo de solicitação os compósitos de matriz modificada com nanopartículas apresentam menores valores de resistência estática. No entanto os efeitos negativos resultantes da adição de nanopartículas parecem menos significativos com exceção do compósito GF/ENC3. Registraram-se pequenas diminuições na resistência estática em flexão na ordem de 1% a 3% em relação ao compósito de controle. Estes resultados podem considerar-se normais, porque as propriedades de flexão longitudinal são dominadas pelas propriedades das fibras.

Tendo em conta a dispersão de resultados e incerteza experimental, não é seguro afirmar (excetuando o compósito GF/ENC3) que a modificação da resina epoxídica com nanopartículas tem um efeito negativo sobre este modo de solicitação.

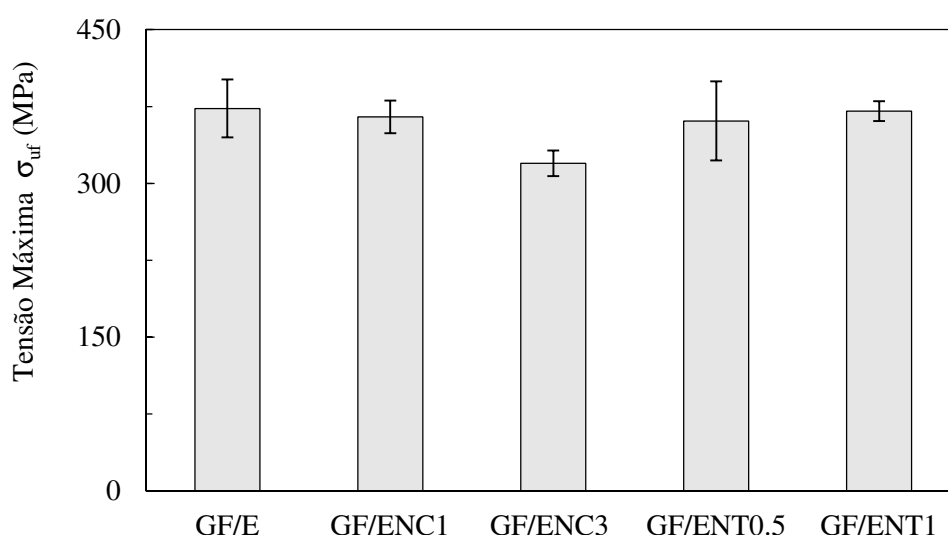


Figura 3.9. Resistência estática dos compósitos solicitados em flexão de três pontos.

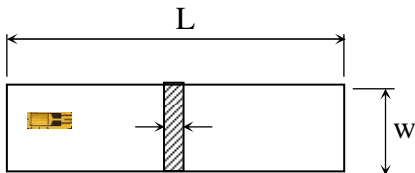
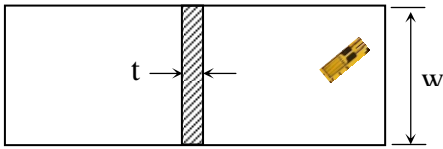
### 3.4. Determinação das constantes elásticas pela técnica de ressonância

As constantes elásticas dos materiais compósitos em estudo foram determinadas utilizando a técnica de ressonância. Esta é uma técnica dinâmica, baseada na relação fundamental que existe entre as constantes elásticas do material e o seu comportamento vibratório. Os provetes são excitados de modo a vibrar e a vibração resultante é monitorizada com o objetivo de obter as suas frequências naturais. A comparação destas frequências experimentais com previsões numéricas dependentes das propriedades elásticas permite a identificação destas (Antunes,

2008). A técnica de ressonância requer pequenas quantidades de material, permite obter várias constantes elásticas do material com um só provete, fornece valores médios e como é uma técnica não destrutiva é adequada para o controlo de qualidade.

Os provetes usados na técnica de excitação por impulso foram cortados, maquinados e polidos das placas de compósitos. Os provetes foram obtidos sob a forma de barra ou placa, tendo-se procurado obter geometrias paralelepipedicas perfeitas, para facilitar a medição e a posterior simulação numérica. Foi utilizada uma barra para cada composição do compósito e para o compósito de controlo utilizou-se ainda uma placa para obter as propriedades elásticas no plano. Todas as dimensões foram medidas com grande rigor tendo em conta a elevada sensibilidade da técnica a erros dimensionais. Na tabela 3.4. são resumidas as dimensões, massas e densidades obtidas para as diferentes formulações de compósitos em estudo. As barras foram produzidas com espessura de aproximadamente 4 mm, comprimento de cerca de 80 mm e largura de cerca de 17,5 mm. A posição e orientação dos extensómetros foram escolhidas criteriosamente, com vista a obter os sinais dos modos próprios relevantes. Os extensómetros são bastante pequenos e leves, não afetando a vibração dos provetes.

Tabela 3.4. Dimensões dos provetes utilizadas na determinação das constantes elásticas.

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(a) Barra</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(b) Placa</p> </div> </div>					
Compósito	L (mm)	w (mm)	t (mm)	m (g)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
GF/E (b)	106,095	88,441	4,164	63,750	1,6317
GF/E (a)	79,114	17,773	3,669	8,410	1,6303
GF/ENC1 (a)	89,364	17,540	4,117	10,53	1,6318
GF/ENC3 (a)	70,460	17,474	4,324	9,600	1,6333
GF/ENT0,5 (a)	71,126	17,797	3,945	8,150	1,6319
GF/ENT1 (a)	85,723	16,174	4,090	9,250	1,6324



A figura 3.10. mostra uma representação esquemática do equipamento de ensaio e procedimentos usados para determinar as frequências de ressonância pela técnica de excitação por impulso. O provete foi suspenso por dois fios, conforme se representa esquematicamente na figura 3.10, de modo a obter a vibração livre-livre. De acordo com Deobald (1988), estas condições fronteiras são as mais usuais pois são fáceis de reproduzir experimentalmente e numericamente. De seguida, o provete foi excitado por impulso com uma única pancada externa que induz vibração em diferentes modos (Hwang, 2000). Os sinais foram adquiridos pelos extensómetros e analisados pelo programa “Origin”. A resposta em frequência do sinal adquirido permite identificar as frequências próprias de vibração.

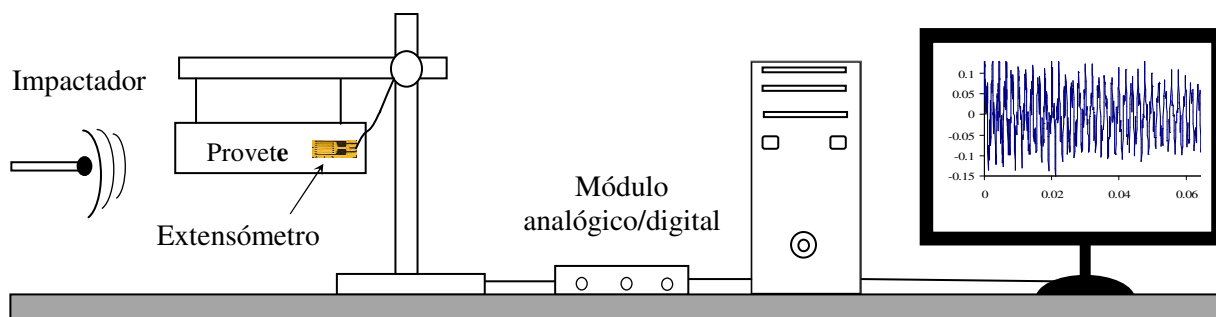


Figura 3.10. Representação esquemática do sistema de aquisição de frequência de ressonância pela técnica de excitação por impulso.

Nas figuras 3.11 (a) e 3.11 (b) podem ver-se, um sinal típico adquirido pelo extensómetro e a sua transformação para o domínio de frequência através de uma análise FFT (“Fast Fourier Transform”). No sinal temporal é possível notar algum amortecimento, mas bastante reduzido. Um aspeto crítico é a identificação dos modos associados a cada frequência. O elevado número de modos próprios, a sua proximidade e a ausência de alguns modos são obstáculos importantes à correta identificação dos modos. Os modelos numéricos são uma ferramenta fundamental para essa identificação.

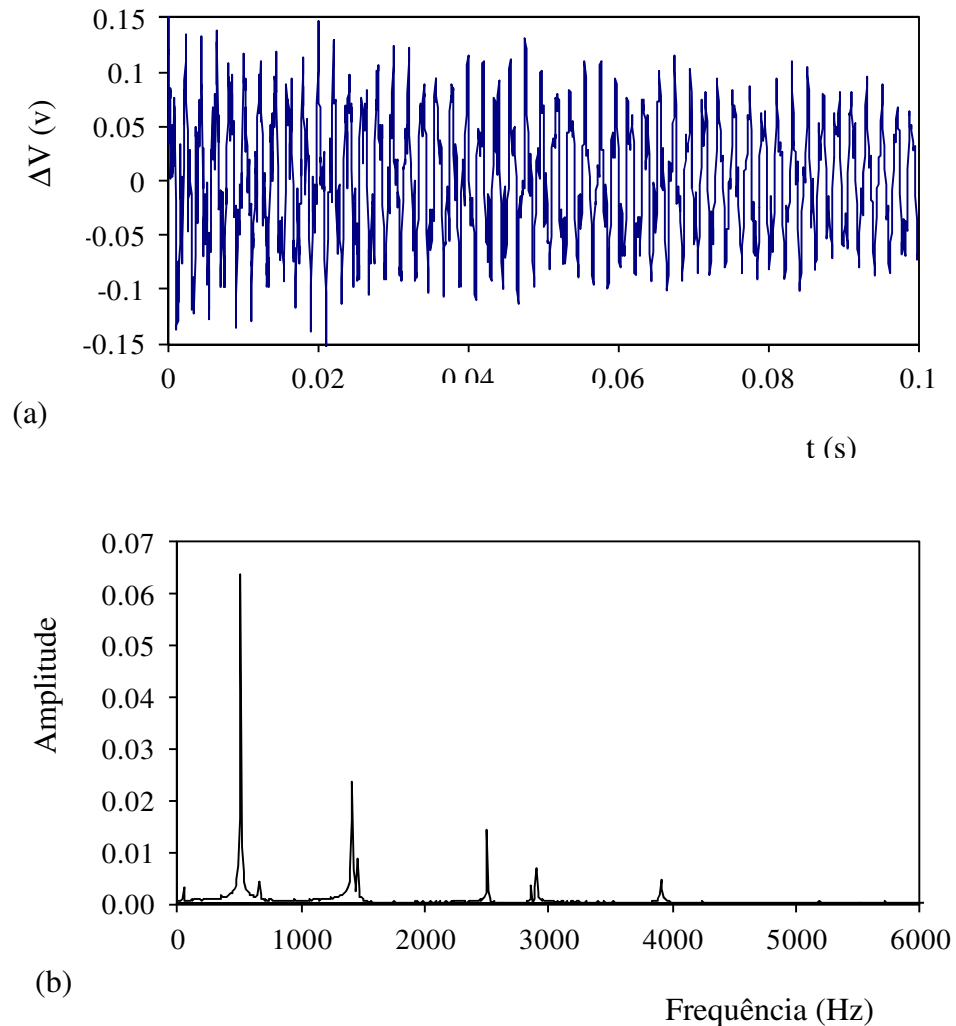


Figura 3.11. (a) Sinal típico adquirido pelo extensômetro; (b) Resposta em frequência.

Numa segunda fase desenvolveu-se um procedimento numérico baseado no método dos elementos finitos para identificação das constantes elásticas. O modelo numérico considera as dimensões medidas para os provetes, e a densidade determinada experimentalmente, permitindo prever as frequências de ressonância em função das propriedades elásticas. Na figura 3.12 pode observar-se a malha de elementos finitos e os modos próprios de vibração de uma placa. As siglas LB, T, TransB significam flexão longitudinal, torção e flexão transversal, respetivamente.

Por fim, o cálculo das constantes elásticas é feito por comparação das frequências experimentais com as previsões resultantes do método dos elementos finitos (Lauwagie, 2003).

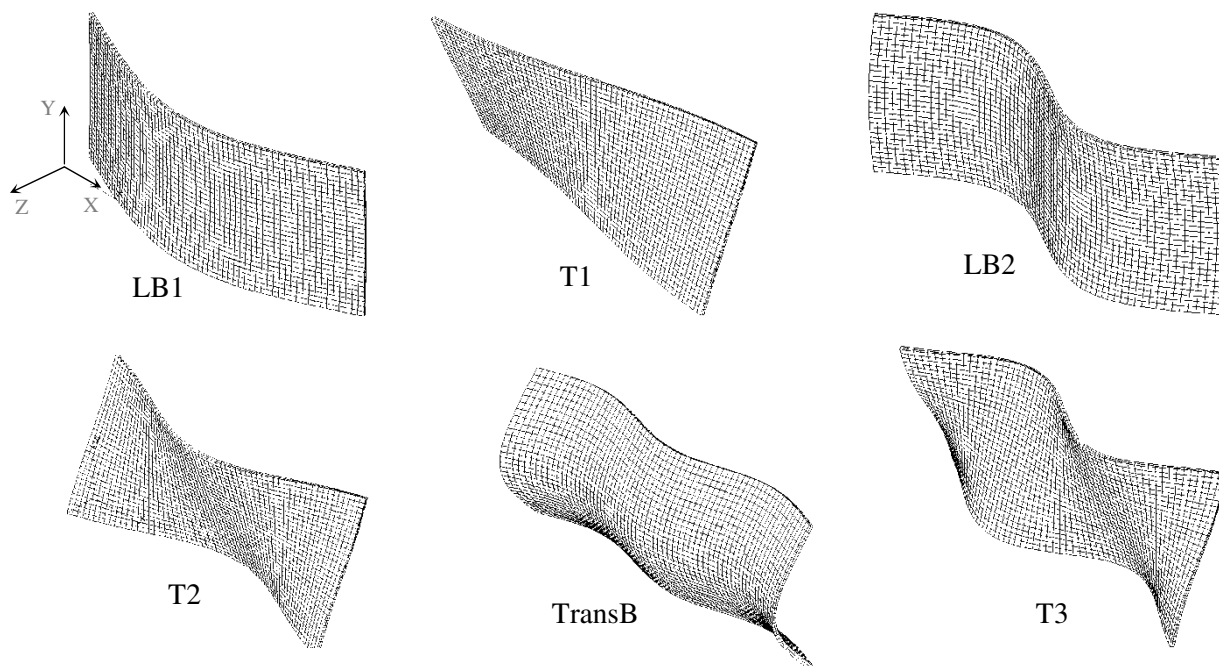


Figura 3.12. Modos próprios de vibração de uma placa.

Nas figuras 3.13 (a) e 3.13 (b) e na tabela 3.5 são apresentadas as variações do módulo de elasticidade longitudinal com a fração em peso de nanopartículas dispersas na matriz. Da análise dos resultados verifica-se que os valores do módulo de elasticidade longitudinal, de flexão (LB1 e LB2) são ligeiramente diferentes, eventualmente resultante de erros de medição das dimensões, da massa específica, das frequências experimentais, etc. O aumento da fração em peso de nanopartículas na matriz epoxídica não aumenta o módulo de elasticidade longitudinal, contrariamente ao que seria de esperar.

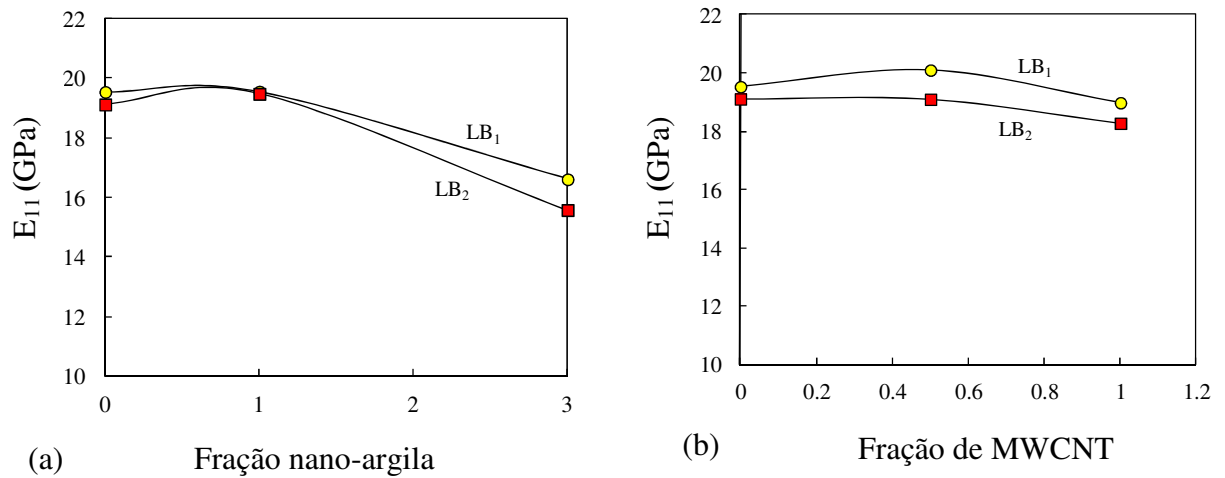


Figura 3.13. Módulo de elasticidade longitudinal versus fração em peso de nanopartículas:  
(a) nano-argila-OMMT; b) nanotubos de carbono de parede múltipla.

Tabela 3.5. Constantes elásticas dos compósitos.

Propriedades	GF/E	GF/ENC1	GF/ENC3	GF/ENT0,5	GF/ENT1
$E_{11}$ (GPa)	19,9	19,5	16,6	20,1	19,0
$E_{22}$ (GPa)	11,4	-	-	-	-
$G_{12}$ (GPa)	8,4	-	-	-	-

A determinação das propriedades fora do plano foi feita utilizando uma abordagem puramente numérica. Assim as propriedades das fibras e matriz, bem como a espessura das camadas são introduzidas num modelo multi-camada, que permite prever as propriedades macroscópicas do compósito. Nas tabelas 3.6 e 3.7 são indicadas as propriedades mecânicas consideradas para as fibras e para a resina epoxídica, respetivamente (valores fornecidos pelo fabricante). As frações mássicas consideradas para as fibras de vidro e a resina epoxídica foram de 75,2% e 24,8%, que correspondem a frações volumétricas de 48,7% e 51,3%, respetivamente.

Na tabela 3.8 são resumidas as constantes elásticas obtidas para o compósito de controlo com base no modelo multicamada.

Tabela 3.6. Propriedades mecânicas da fibra de vidro tipo E.

Módulo de Young, E (GPa)	Coefficiente Poisson, $\nu$ (-)	Resistência à tração (GPa)	Densidade $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Diâmetro de filamento ( $\mu\text{m}$ )	Alongamento (%)
81,3	0,22	3,34	2,55	13,0	4,8

Tabela 3.7. Propriedades mecânicas da resina epoxídica.

Módulo de Young, E (GPa)	Coefficiente Poisson, $\nu$ (-)	Tensão de rotura (MPa)	Viscosidade (mPas)	Alongamento (%)	Tg (°C)
2,8	0,36	80	240	5,8	113

Tabela 3.8. Constantes elásticas para o compósito GF/E (modelo multicamada).

$E_{11} = 20,8 \text{ GPa}$	$G_{12} = 8,4 \text{ GPa}$	$\nu_{12} = 0,50$
$E_{22} = 11,4 \text{ GPa}$	$G_{13} = 2,5 \text{ GPa}$	$\nu_{13} = 0,16$
$E_{33} = 9,6 \text{ GPa}$	$G_{23} = 2,3 \text{ GPa}$	$\nu_{23} = 0,25$

### 3.5. Ensaios de Fratura Interlaminar

#### 3.5.1. Introdução

A melhoria da tenacidade à Fratura Interlaminar depende não só das propriedades das fibras e da matriz, mas também da adesão interfacial nas interfaces fibra/matriz, Zhang (2000). A taxa crítica de libertação de energia,  $G_C$ , é o parâmetro mais utilizado para quantificar a tenacidade interfacial. A delaminação pode causar perdas significativas de rigidez e promover a falha tornando-se no principal problema que afeta o desempenho estrutural de compósitos laminados. Os ensaios experimentais de Fratura Interlaminar em compósitos são uma área de investigação que tem registado assinaláveis progressos. No entanto ainda subsistem alguns

problemas que aguardam solução, os quais foram referenciados na secção 2.6 deste trabalho. A propagação de fendas com solicitações em Modo I puro (Modo de abertura) e Modo II puro (Modo de corte) têm sido amplamente estudadas. No entanto, mais atenção deve ser dada a solicitações de carga em Modo Misto I/II porque se relaciona com situações mais realistas. De facto, as estruturas de materiais compósitos são geralmente sujeitas a solicitações mistas de Modo I e Modo II.

Neste trabalho as condições de solicitação em Modo I, Modo II e Modo Misto I/II foram usadas como ensaios base para avaliar as propriedades de adesão interfacial fibra/matriz das diferentes formulações de compósitos em estudo. A geometria do provete “Double Cantilever Beam” (DCB) é das geometrias mais comuns para determinar a taxa crítica de libertação de energia,  $G_{IC}$ . As grandes vantagens do ensaio DCB estão relacionadas com a geometria simples do provete e com o crescimento estável da fenda no carregamento sob controlo de deslocamento. Por outro lado para determinar a taxa crítica de libertação de energia em Modo II,  $G_{IIC}$ , foi utilizada a geometria do provete “End Notched Flexure” (ENF). É um ensaio de flexão em três pontos, de fácil realização sem a exigência de dispositivos complexos. No entanto, apresenta como desvantagens o crescimento instável da fenda para solicitação de carga sob controlo de deslocamento e alguma influência do atrito no contacto das faces da fenda com os apoios. Apesar disso, tem-se revelado o ensaio mais popular sendo seleccionado em Outubro de 2010 pela comissão D-30 ASTM (2010) para uma futura norma.

Para avaliar a taxa crítica de libertação de energia em combinações de Modos I e II foram desenvolvidos diversos métodos de ensaio, Porém, é atualmente consensual a preferência pelo ensaio Mixed- Mode-Bending (MMB). Desenvolvido por Reeder e Crews (1990), foi adotado pela norma ASTM D6671-01 (2013) para provetes unidireccionais.

### ***3.5.2. Procedimentos experimentais e análise de dados***

Os provetes utilizados nos ensaios de Fratura Interlaminar foram cortados das placas dos compósitos referenciados na tabela 3.1, cujo procedimento de fabrico é idêntico ao descrito na secção 3.1.3. O procedimento de fabrico dos provetes DCB, ENF e MMB diferencia-se do descrito na secção 3.1.3, por ainda durante processo de fabrico do laminado ter sido criada uma delaminação artificial localizada no seu plano médio. A delaminação foi criada mediante a inclusão de um filme desmoldante de teflon com espessura de 10  $\mu\text{m}$ . Após o corte dos

provetes que decorreu de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.1.3, procedeu-se à colagem em cada uma das suas faces, de apoios em alumínio com a forma de dobradiça (provette DCB) e blocos (provette MMB) para transferência da carga. Todos os ensaios foram realizados com a máquina Shimadzu SLBL-5kN adquirida à empresa Shimadzu, Kyoto, Japão, e apresentada na figura 3.14.



Figura 3.14. Máquina utilizada nos ensaios de Fratura Interlaminar.

No decorrer dos ensaios foram monitorizados e registados os valores experimentais de carga,  $P$  deslocamento de abertura de fenda,  $\delta$  e comprimento de fenda,  $a$  para cada provete. Os valores de carga e deslocamento de abertura de fenda foram monitorizados e registados diretamente pelo “software” da máquina de ensaios. Por outro lado, o comprimento da fenda foi monitorizado e registado ao longo dos ensaios, utilizando um sistema de imagem por câmara de vídeo ilustrado na figura 3.15. Um dos bordos do provete foi coberto com uma fina camada de fluido corretor para facilitar a observação da frente de fenda, cujo crescimento foi seguido durante o ensaio. Cada vez que a frente de fenda atingiu uma das marcas previamente feitas no bordo do provete foram executados “print screen” simultâneos das imagens da fenda e da curva carga-deslocamento. Estes procedimentos ajudam a minimizar possíveis erros de

leitura do comprimento de fenda por meio de inspeção visual durante o decorrer do ensaio. Assim, foram obtidos como dados de cada ensaio, conjuntos de valores  $a$ ,  $\delta$  e  $P$ , que são convertidos em valores de energia de fratura.

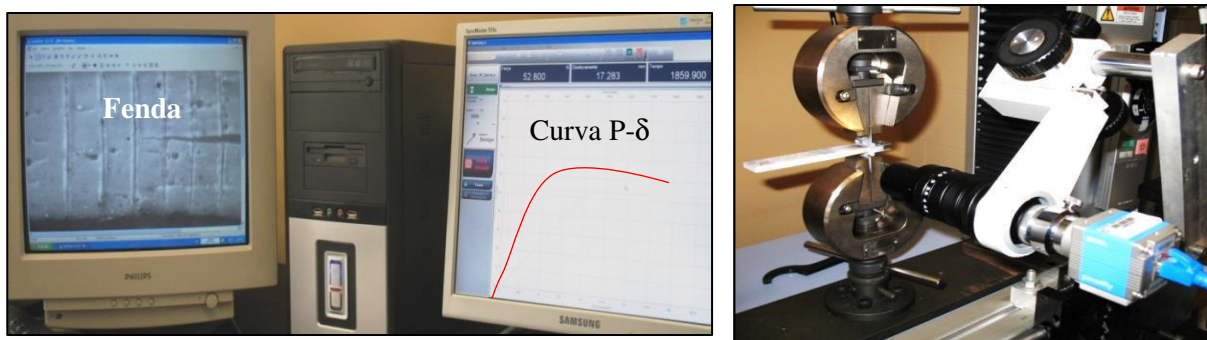


Figura 3.15. Sistema de monitorização e aquisição de dados.

### 3.5.2.1. Fratura Interlaminar com solicitação de carga em Modo I

Os ensaios experimentais com solicitações de carga em Modo I foram efetuados de acordo com as recomendações descritas na norma ASTM D 5528. Os provetes DCB foram então maquinados com a geometria e dimensões indicadas na figura 3.16 (a). Para cada condição de ensaio foram testados quatro provetes com uma taxa de deslocamento constante de 2 mm/min. Para cada provete foram monitorizados e registados no decorrer dos ensaios os valores de  $P$ ,  $\delta$  e  $a$ .

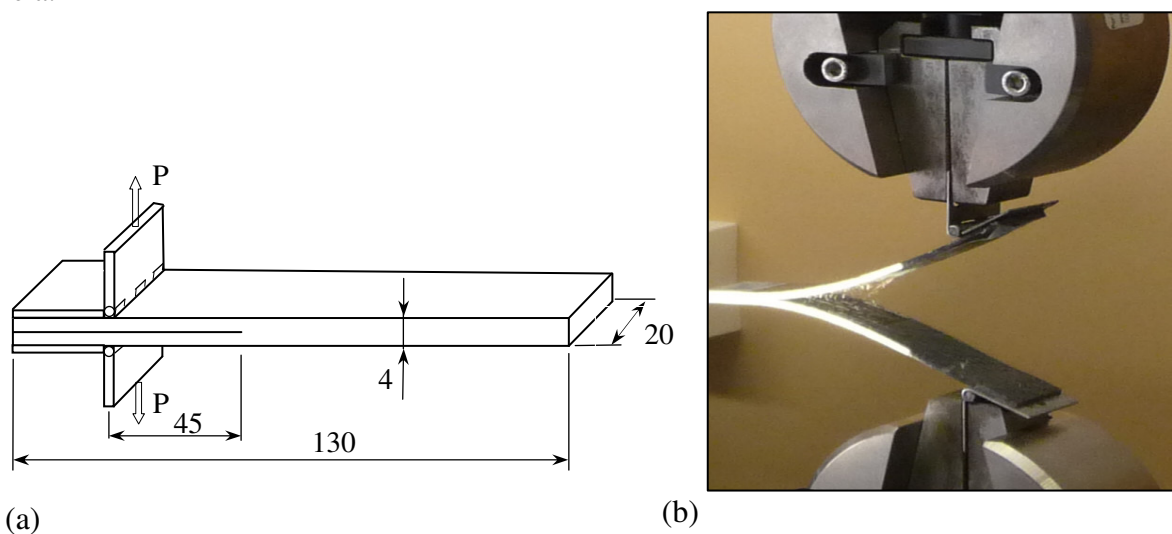


Figura 3.16. (a) Geometria e dimensões do provete DCB, (mm); (b) Solicitação em Modo I.



Para o início da propagação da fenda, foi estabelecido o critério de observação visual. Este critério define o início do crescimento da fenda, ao qual corresponde o primeiro ponto onde se observou no bordo marcado do provete a fenda a mover a partir da pré-fenda. Após a obtenção dos dados experimentais procedeu-se ao seu tratamento e análise. Para o efeito foram usados os métodos baseados na teoria das vigas, em que cada metade do provete (acima e abaixo da fenda) é tratada como uma viga. A taxa de libertação de energia,  $G_I$ , foi então calculada através dos seguintes métodos: teoria das vigas modificado (MBT), calibração da flexibilidade (CC) e calibração da flexibilidade modificado (MCC) usando as equações (3.2), (3.3) e (3.4), respetivamente:

$$G_I = \frac{3P\delta}{2b(a + |\Delta|)} \frac{F}{N} \quad (3.2)$$

$$G_I = \frac{nP\delta}{2ba} \frac{F}{N} \quad (3.3)$$

$$G_I = \frac{3P^2C^{2/3}}{2A_1bh} \frac{F}{N} \quad (3.4)$$

onde:  $P$  é a carga,  $\delta$  é o deslocamento de abertura de fenda no ponto de aplicação da carga,  $b$  é a largura do provete,  $h$  é a espessura,  $a$  é o comprimento de fenda,  $C$  é a flexibilidade,  $\Delta$  é o fator de correção obtido experimentalmente gerando num gráfico a curva resultante da raiz cúbica da flexibilidade  $C^{1/3}$  em função do comprimento de fenda,  $a$  ( $\Delta$  é o valor de  $a$  para o qual  $C^{1/3}$  é igual a zero),  $n$  é um fator de correção dado pela inclinação da reta gerada a partir do método matemático dos mínimos quadrados do logaritmo da flexibilidade versus logaritmo do comprimento de fenda,  $A_1$  é um fator de correção dado pela inclinação da reta gerada por um gráfico de mínimos quadrados de  $a/h$  versus  $C^{1/3}$ ,  $F$  é o fator de correção para grandes deslocamentos e  $N$  é um fator de correção para a rigidez causada pelos blocos de metal.

Nas equações (3.2), (3.3) e (3.4)  $F$  e  $N$  tomam o valor 1, porque de acordo com a norma ASTM 5528-01, a relação entre o deslocamento de abertura de fenda no ponto de aplicação da carga e o comprimento de fenda é inferior a 0,4. Além disso, foram utilizadas dobradiças para transmissão de carga aos braços do provete.

### 3.5.2.2. Descoesão interfacial crítica e subcrítica

A taxa crítica de liberação de energia de deformação,  $G_C$  é vulgarmente utilizada para quantificar a resistência interfacial de compósitos laminados. No entanto, a descoesão subcrítica dependente do tempo, pode ocorrer para solicitações de carga inferiores às necessárias para a fratura interfacial crítica. Este fenómeno de descoesão pode estar relacionado com tensões residuais, cargas cíclicas termomecânicas e/ou solicitações de cargas (mecânicas ou de vibração). A descoesão subcrítica nas interfaces, polímero/fibra de vidro foi investigada por Ritter *et al.*, (1998) com provetes DCB e provetes sanduíche com cargas de flexão em quatro pontos.

No presente estudo, a descoesão interfacial crítica e subcrítica foi avaliada usando parâmetros mecânicos de fratura, assumindo que uma fenda se propaga ao longo da interface entre camadas. Para um ensaio de descoesão subcrítica, as taxas de crescimento da fenda,  $da/dt$ , são geralmente relacionadas com a taxa de liberação de energia de deformação aplicada,  $G_A$  ( $J/m^2$ ), que representa a energia macroscópica necessária para a separação interfacial. Na figura 3.17 pode ver-se uma curva típica  $da/dt$  versus  $G_A$ . Esta curva apresenta um valor limite de taxa de liberação de energia de deformação,  $G_{TH}$ , abaixo do qual o crescimento da fenda interfacial não ocorre; Zhuk *et al.*, (1998).

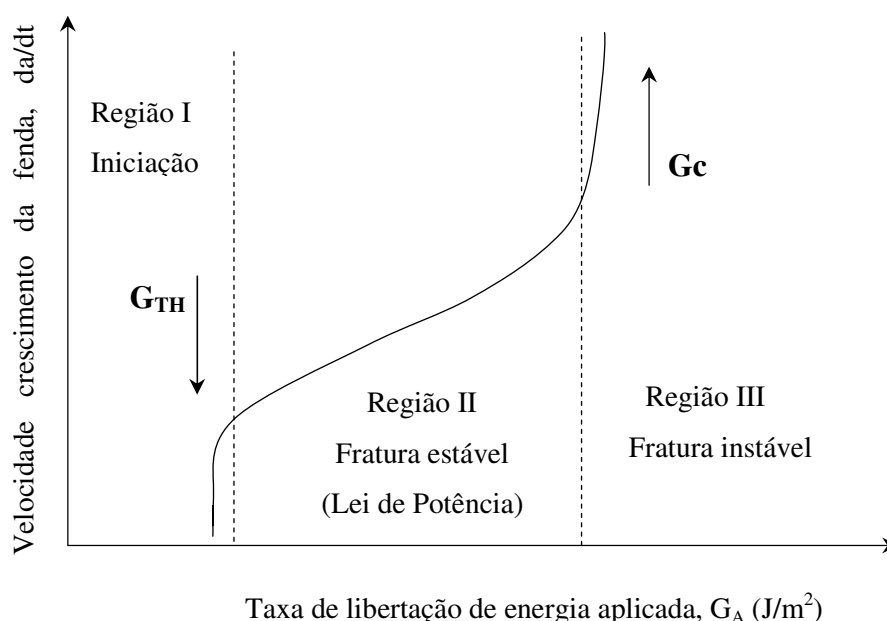


Figura 3.17. Representação esquemática da curva de descoesão subcrítica, Onjun (2010).

Por outro lado, estas curvas apresentam geralmente três regiões diferentes. Uma região I, de valores intermédios de  $G$ , em que a taxa de crescimento da fenda é altamente sensível à variação de  $G$ . Segue-se uma região II, de valores mais elevados de  $G$ , em que a taxa de crescimento da fenda é pouco sensível à variação de  $G$ . Termina com uma região III que ocorre quando os valores de  $G$  estão a aproximar-se do limite de adesão macroscópico. Esta última região caracteriza-se por as taxas de crescimento da fenda serem muito sensíveis a  $G$  e pouco sensíveis ao meio ambiente.

Onjun e Pearson (2010) usaram estas curvas para estudar o efeito da superfície química e do envelhecimento higrotérmico na descoesão subcrítica interfacial de laminados, fibra de vidro/epóxico. Estes autores observaram duas regiões. Uma região limite de taxa de libertação de energia de deformação e uma região tipicamente descrita por uma lei de potência onde ocorre crescimento estável de fenda.

O objetivo principal dos ensaios experimentais de descoesão interfacial é o de avaliar os efeitos da modificação da matriz com nano-argila OMMT, e da água na Fratura Interlaminar crítica e subcrítica dos compósitos, fibra de vidro/epóxico. Assim, este estudo foi realizado em compósitos laminados de fibra de vidro com diferentes frações em peso de nano-argila, OMMT, dispersas na matriz de acordo com os procedimentos apresentados de seguida.

Os provetes foram fabricados de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.1.3. Para cada uma das formulações de compósitos, metade dos provetes foram ensaiados secos e a outra metade foram ensaiados após imersão em água a 25 °C, durante 30 dias. Os resultados da descoesão crítica e subcrítica são apresentados sob a forma de curvas  $da/dt$  versus  $G$ , para compósitos secos e envelhecidos em água.

*Ensaio DCB para avaliação da taxa crítica de libertação de energia:* os ensaios foram realizados utilizando a máquina universal Shimadzu SLBL-5kN com provetes DCB maquinados com a geometria e dimensões indicadas na figura 3.16 (a), de acordo com a norma ASTM D5528-01 (2013). Todos os ensaios foram realizados com uma taxa de deslocamento axial de 2 mm/min. No decorrer dos ensaios foram monitorizados e registados os valores de carga,  $P$  deslocamento de abertura de fenda,  $\delta$  e comprimento de fenda,  $a$  de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.5.2. A taxa crítica de libertação de energia,  $G_{IC}$ , foi calculada através dos métodos da teoria das vigas modificado (MBT) e calibração da flexibilidade modificado (MCC) usando as equações (3.2), e (3.4),

respetivamente. À semelhança dos ensaios de Fratura Interlaminar com solicitações de carga em Modo I, também não se procedeu à correção para grandes deslocamentos tendo em conta que os valores registados de  $\delta/a$  foram inferiores a 0.4. Por outro lado, também nestes ensaios foram utilizadas dobradiças para a transferência de carga Assim, nas equações 3.2 e 3.4, F e N tomaram o valor 1.

*Ensaio DCB para avaliação da descoesão subcrítica:* os ensaios de taxa de crescimento da fenda subcrítica foram realizados com base na técnica de relaxação de deslocamento de abertura de fenda,  $\delta$  usando provetes DCB com geometria e dimensões mostradas na figura 3.16 (a). Antes do início do ensaio foi selecionada e aplicada ao provete DCB uma carga fixa com valor inferior ao da carga crítica. Durante o decorrer do ensaio, foram monitorizados os valores de deslocamento de abertura de fenda e tempo como representado esquematicamente na figura 3.18 (a). Também o comprimento da fenda foi monitorizado e registado, para algumas posições discretas, utilizando o sistema de imagem por câmara de vídeo mostrado na figura 3.15. Este sistema permite analisar a área ao redor da ponta da fenda com maior ampliação e, portanto, a obtenção de valores muito precisos do comprimento de fenda. A partir dos dados experimentais  $P$ ,  $\delta$  e  $a$  registados, procedeu-se à calibração da rigidez (inverso da flexibilidade) para os três materiais em estudo, como ilustrado nas figuras 3.19 (a) e 3.19 (b). Segundo a teoria elástica das vigas, para pequenos deslocamentos de flexão, os valores de flexibilidade,  $C$  podem ser proporcionais ao cubo do comprimento de fenda,  $a^3$ . No entanto, apesar da elevada dispersão dos resultados experimentais obtidos a figura 3.19 (b) mostra uma variação linear dentro da gama de valores de comprimentos de fenda aqui estudada. Esta discordância pode ser causada por, durante os ensaios ocorrerem grandes deformações de flexão dos provetes. De facto a viga não se deforma como um arco de circunferência e assim o aumento da deformação reduz o braço do momento fletor. Por outro lado, é provável que no decorrer do ensaio ocorra deformação plástica durante o crescimento da fenda de descoesão subcrítica. Os resultados experimentais da figura 3.19 (b) foram utilizados como curvas de calibração da rigidez,  $(P/\delta)$  em função do comprimento de fenda,  $a$  de modo que:

$$P = \delta(-Ba + k_0) \quad (3.5)$$

em que  $B$  e  $k_0$  são constantes que dependem do módulo de elasticidade do material, dimensões do provete e dispositivo de ensaio.

Derivando a equação 3.5, em ordem ao tempo e tendo em conta que  $dP/dt=0$  (carga constante), então a taxa de crescimento de fenda subcrítica ( $da/dt$ ) pode ser calculada usando a equação 3.6:

$$\frac{da}{dt} = -\frac{d\delta}{dt} \frac{\delta_0}{\delta^2} \left( a_0 + \frac{k_0}{B} \right) \quad (3.6)$$

onde  $t$  é o tempo,  $\delta_0$  é o deslocamento inicial de abertura de fenda,  $a_0$  é o comprimento inicial de fenda,  $k_0$  é a rigidez inicial e  $B$  é o declive da curva de rigidez  $P/\delta$  versus  $a$ .

Ao aplicar a equação 3.2 (com  $F=N=1$  e  $\Delta = 0$ ) foi obtida a taxa de libertação de energia de deformação,  $G_I$ . De seguida, as curvas de taxa de crescimento da fenda ( $da/dt$ ) versus taxa de libertação de energia,  $G_I$  são apresentadas, como mostra a figura 3.18 (b).

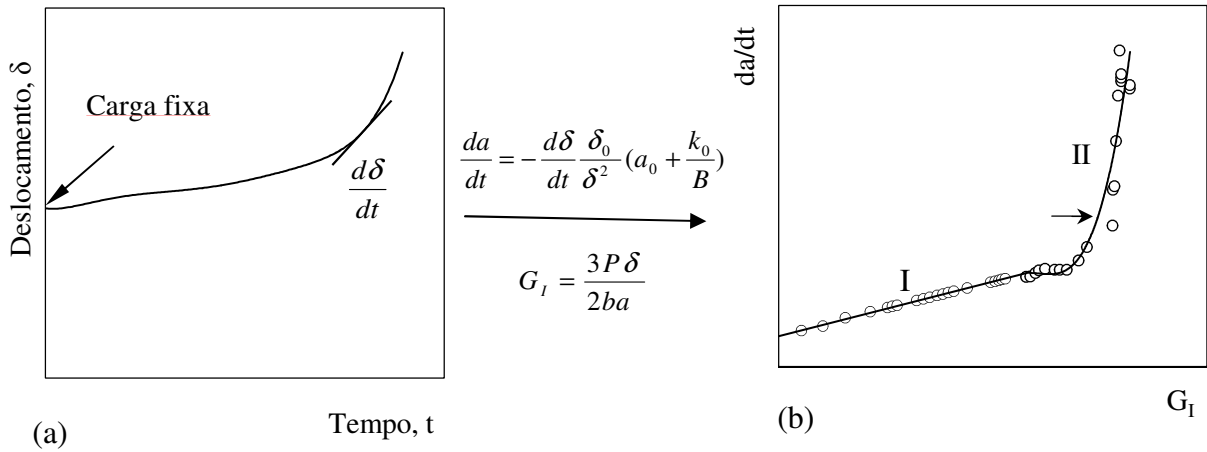


Figura 3.18. Conversão da curva (a)  $\delta$ - $t$ ; na curva (b)  $da/dt$ - $G_I$ .

Com base nos resultados experimentais mostrados na figura 3.19 (b), foram obtidas as curvas de calibração da rigidez por regressão linear.

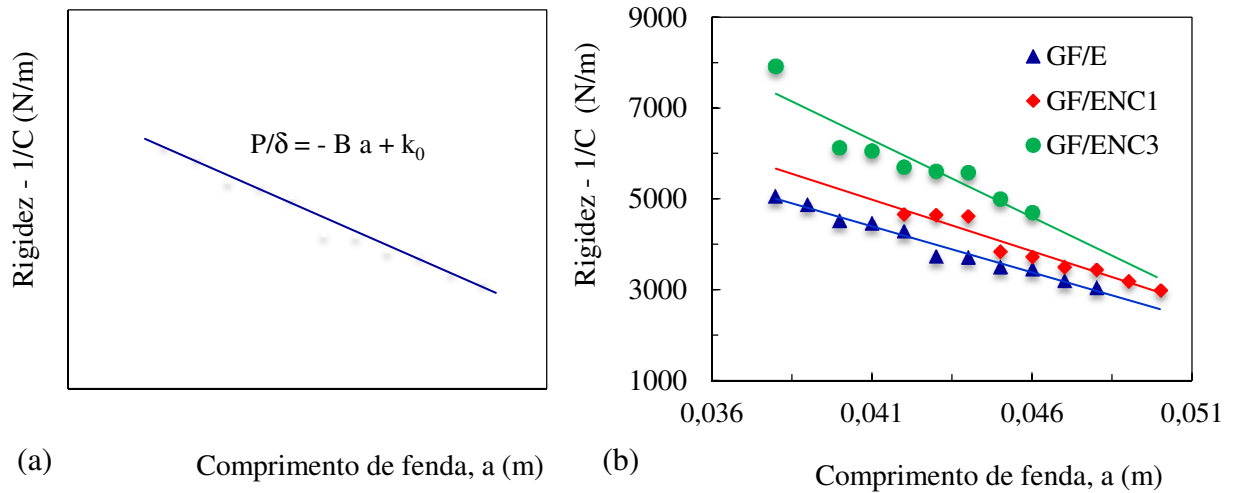


Figura 3.19. Curvas de rigidez versus comprimento de fenda: (a) representação esquemática; (b) calibração da rigidez para os compósitos GF/E, GF/ENC1 e GF/ENC3.

As curvas são então expressas pelas equações (3.7), (3.8) e (3.9) para os compósitos GF/E, GF/ENC1 e GF/ENC3 com coeficientes de correlação de  $R^2$  iguais a 0,98, 0,94 e 0,95, respetivamente, (Silva, Ferreira *et al.*, 2014)

$$\frac{P}{\delta} = -202925a + 12714 \quad (3.7)$$

$$\frac{P}{\delta} = -227417a + 14306 \quad (3.8)$$

$$\frac{P}{\delta} = -339474a + 20212 \quad (3.9)$$

### 3.5.2.3. Fratura Interlaminar com solicitação de carga em Modo II

Nos ensaios de Fratura Interlaminar com solicitação de carga em Modo II foram usados provetes ENF com geometria e dimensões mostradas na figura 3.20 (a). Todos os ensaios seguiram os procedimentos descritos por Adams *et al.* (2003). Para cada condição de ensaio foram testados 4 provetes com uma taxa de deslocamento constante de 1 mm/min. Para cada provete foram monitorizados e registados no decorrer do ensaio os valores de  $P$ ,  $\delta$  e  $a$ .

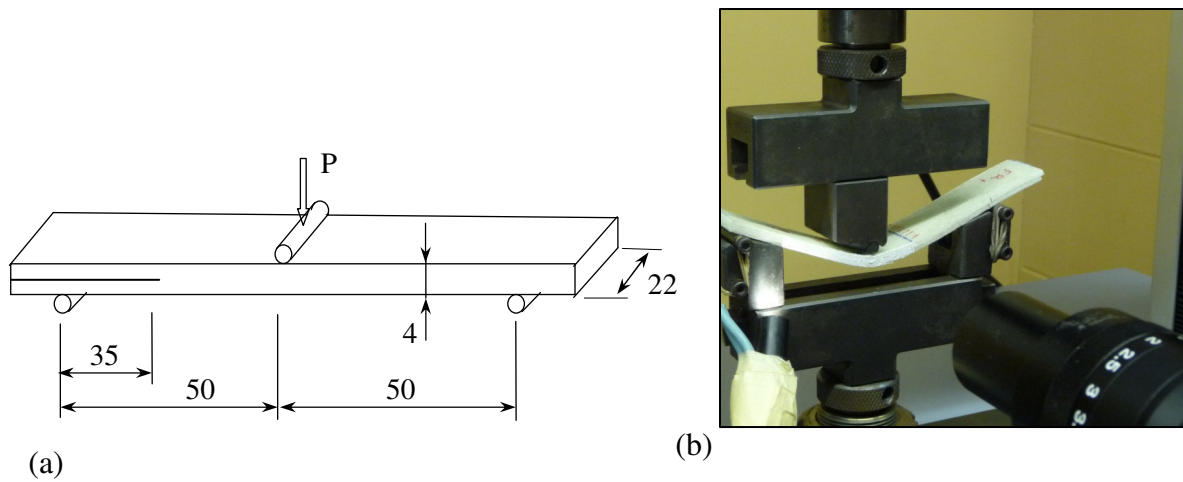


Figura 3.20. (a) Geometria e dimensões do provete ENF (mm); (b) Solicitação em Modo II.

À semelhança do Modo I também foi estabelecido para início da propagação da fenda o critério de observação visual. A taxa de liberação de energia,  $G_{II}$ , foi então calculada através da aplicação dos métodos da teoria das vigas direto (DBT) e calibração da flexibilidade (CCM) usando as equações (3.10) e (3.11), respetivamente, (Adams *et al.*, 2003).

$$G_{II} = \frac{9P\delta a^2}{2b(2L^3 + 3a^3)} \quad (3.10)$$

$$G_{II} = \frac{3mP^2 a^2}{2b} \quad (3.11)$$

em que  $L$  é metade do comprimento entre apoios do provete ENF,  $m$  é um fator de correção dado pela inclinação da reta, gerada a partir do método matemático dos mínimos quadrados da flexibilidade  $C$ , em função do cubo do comprimento de fenda,  $a^3$ .

#### 3.5.2.4. Fratura Interlaminar com solicitações de carga em Modo Misto I/II

Os ensaios de Fratura Interlaminar com solicitações de carga em Modo Misto I/II foram efetuados de acordo com as recomendações descritas na norma ASTM D6671. Para realizar os ensaios foi projetado e construído um dispositivo para se adaptar à máquina de ensaios universal Shimadzu, idêntico ao previsto na norma ASTM D6671. Na Figura 3.21 pode-se ver o desenho técnico de conjunto do dispositivo.

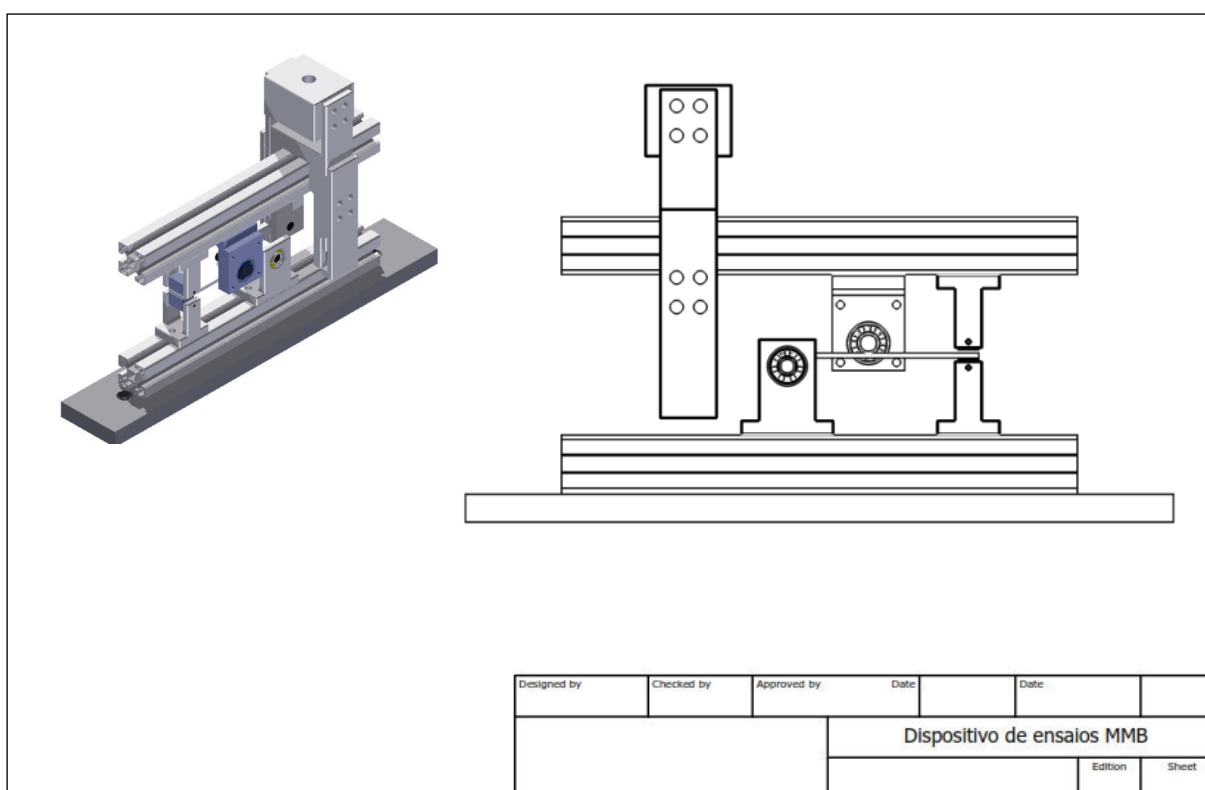


Figura 3.21. Desenho técnico de conjunto do dispositivo de ensaios MMB.

As figuras 3.22 (a) e 3.22 (b) mostram as configurações experimentais para o ensaio MMB e dispositivo MMB, respetivamente. Foram usados comprimentos  $c$ , iguais a 137 mm, 67 mm



e 47 mm correspondentes a rácios de  $G_{II}/G$  iguais a 16%, 30% e 44%, respetivamente.

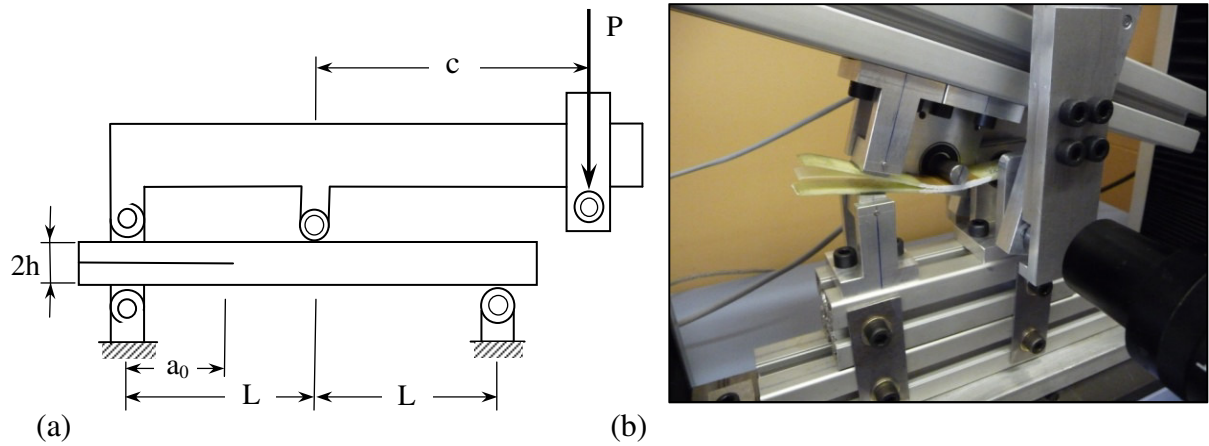


Figura 3.22. Configuração experimental para: (a) dispositivo MMB; (b) ensaio MMB.

Os ensaios foram realizados utilizando a máquina universal Shimadzu SLBL-5kN com provetes, MMB maquinados com a geometria e dimensões indicadas na figura 3.23. Para cada condição de ensaio, foram testados três provetes com uma taxa de deslocamento constante de 1 mm/min. No decorrer dos ensaios foram monitorizados e registados os valores de  $P$ ,  $\delta$  e  $a$  de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.5.2.

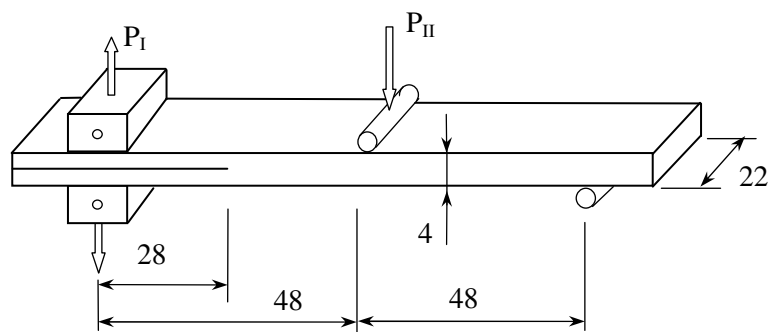


Figura 3.23. Geometria e dimensões do provete MMB, ( mm).

Para o início da propagação da fenda, foi estabelecido o critério 5/M: o valor de 5% correspondente ao ponto na curva carga-deslocamento, para o qual a flexibilidade aumentou de 5% relativamente ao seu valor inicial,  $C_0$ . Observou-se uma zona inicial onde se processa gradualmente a eliminação das folgas do sistema. Para efeitos de análise, essa zona foi

eliminada e substituída pela extrapolação da zona linear subsequente. Esta foi determinada de forma que o coeficiente de correlação fosse superior a 0.99999. De seguida, foi obtida uma segunda linha reta com uma flexibilidade 5% superior à flexibilidade inicial e o ponto de intersecção desta nova linha com a curva carga-deslocamento foi assinalado. Os valores das coordenadas (P,  $\delta$ ) do ponto que ocorreu em primeiro lugar, isto é, carga máxima ou 5% foram usados no cálculo da taxa de libertação de energia de iniciação.

Após a obtenção dos dados experimentais procedeu-se ao seu tratamento e análise, usando para o efeito os procedimentos descritos na norma ASTM D6671. A taxa de libertação de energia de deformação para solicitações de carga em Modo Misto I/II é a soma das taxas de libertação de energia de deformação em Modo I e Modo II.

$$G = G_I + G_{II} \quad (3.12)$$

As equações das taxas de libertação de energia de deformação podem ser formuladas utilizando a teoria das vigas e a componente de deformação de corte. A tenacidade à fratura em Modo Misto I/II expressa em termos das componentes de energia de deformação em Modo de abertura (Modo I), e Modo de corte (Modo II) foi calculada utilizando as equações (3.13) e (3.14) respetivamente. Estas equações preveem uma correção do comprimento de fenda de modo a incluir os efeitos de rotação do laminado na frente de fenda.

$$G_I = \frac{12 P^2 (3c - L)^2}{16 b^2 h^3 L^2 E_{1f}} (a + \chi h)^2 \quad (3.13)$$

$$G_{II} = \frac{9 P^2 (c + L)^2}{16 b^2 h^3 L^2 E_{1f}} (a + 0.42 \chi h)^2 \quad (3.14)$$

Nas equações anteriores  $E_{1f}$  corresponde ao módulo de elasticidade na direção das fibras medido em flexão e  $\chi$  é um parâmetro de correção do comprimento de fenda. O módulo de

elasticidade,  $E_{1f}$  dos compósitos laminados, utilizado no cálculo das componentes  $G_I$  e  $G_{II}$ , foi obtido usando a equação (3.15).

$$E_{1f} = \frac{8 (a_0 + \chi h)^3 (3c - L)^2 + [6 (a_0 + 0.42 \chi h)^3 + 4L^3] (c + L)^2}{16 L^2 b h^3 \left( \frac{1}{m} - C_{sis} \right)} \quad (3.15)$$

em que  $b$  é a largura do provete,  $h$  é metade da espessura do provete,  $L$  é metade do comprimento total entre apoios no dispositivo de ensaio MMB,  $a_0$  é o comprimento inicial de fenda,  $m$  é o declive da curva carga versus deslocamento e  $C_{sis}$  é a flexibilidade do sistema.

A calibração da flexibilidade do sistema ( $\delta/P$ ) foi avaliada usando provetes em aço com geometria e dimensões idênticas às do provete MMB mostrado na figura 3.23. A flexibilidade do sistema foi então calculada utilizando a equação (3.16).

$$C_{sis} = \frac{1}{m_{cal}} C_{cal} \quad (3.16)$$

em que  $m_{cal}$  é o declive da curva carga-deslocamento obtida no ensaio do provete de calibração e  $C_{cal}$  é a flexibilidade do provete de calibração. A flexibilidade do provete de calibração foi calculada com a equação (3.17).

$$C_{cal} = \frac{2L(c + L)^2}{E_{cal} b_{cal} t^3} \quad (3.17)$$

onde  $E_{cal}$  é módulo de elasticidade do provete de calibração,  $b_{cal}$  é a largura,  $t$  é a espessura e  $c$  é comprimento do braço no dispositivo de ensaio MMB. O parâmetro de correção do comprimento de fenda foi calculado com base na equação (3.18).

$$\chi = \sqrt{\frac{E_{11}}{11 G_{13}} \left[ 3 - 2 \left( \frac{\Gamma}{1 + T} \right)^2 \right]} \quad (3.18)$$

em que  $\Gamma$  é o parâmetro de correção do módulo transversal,  $E_{11}$  é o módulo de elasticidade longitudinal avaliado em tração,  $G_{13}$  é o módulo de corte fora do plano. O parâmetro de correção do módulo transversal  $\Gamma$  foi obtido aplicando a equação (3.19).

$$\Gamma = 1.18 \frac{\sqrt{E_{11} E_{22}}}{G_{13}} \quad (3.19)$$

em que  $E_{22}$  é o módulo de elasticidade transversal.

Assim, foram calculadas e comparadas as taxas críticas de libertação de energia para cada uma das condições de ensaio e para cada uma das diferentes formulações de compósitos em estudo.

### 3.6. Ensaios de fadiga

Neste trabalho foram realizados ensaios de fadiga com solicitações de tração-tração e de flexão em três pontos. Os ensaios tiveram como objetivo avaliar o efeito da modificação da resina epoxídica com nanopartículas no comportamento à fadiga de compósitos com diferentes formulações da matriz, referenciados na tabela 3.1. Assim, nas secções que se seguem vão ser apresentados e descritos todos os equipamentos, provetes e suas geometrias bem como procedimentos experimentais utilizados. Os ensaios realizados foram enquadrados no âmbito dos objetivos previamente definidos e apresentados no capítulo 1.

*Procedimentos experimentais e análise de dados:* Todos os ensaios de fadiga foram realizados a amplitude de carga constante com solicitações de tração-tração e de flexão em três pontos. Na realização dos ensaios foi utilizada uma máquina servo-hidráulica, da marca Instron, com uma capacidade de carga de 100 kN, representada esquematicamente na figura 3.24. Esta máquina utiliza um sistema servo-hidráulico que trabalha em circuito eletrónico fechado. Desta forma, e em função do tipo de ensaio que se pretende realizar, permite a seleção de um dos três tipos de controlo existentes: controlo de carga, controlo de deslocamento ou controlo de extensão no provete. A sua unidade de comando possui um gerador de funções que permite alterar a frequência de solicitação da carga, bem como escolher o tipo de onda, a amplitude constante. Pode assim, optar-se por uma onda sinusoidal, triangular ou quadrada. A máquina permite ainda, através da unidade de comando, ser

controlada por um computador usando “software” apropriado. Por último, os sinais elétricos dos transdutores utilizados nos ensaios podem ser analisados através de um osciloscópio, de um voltímetro ou ainda armazenados informaticamente.

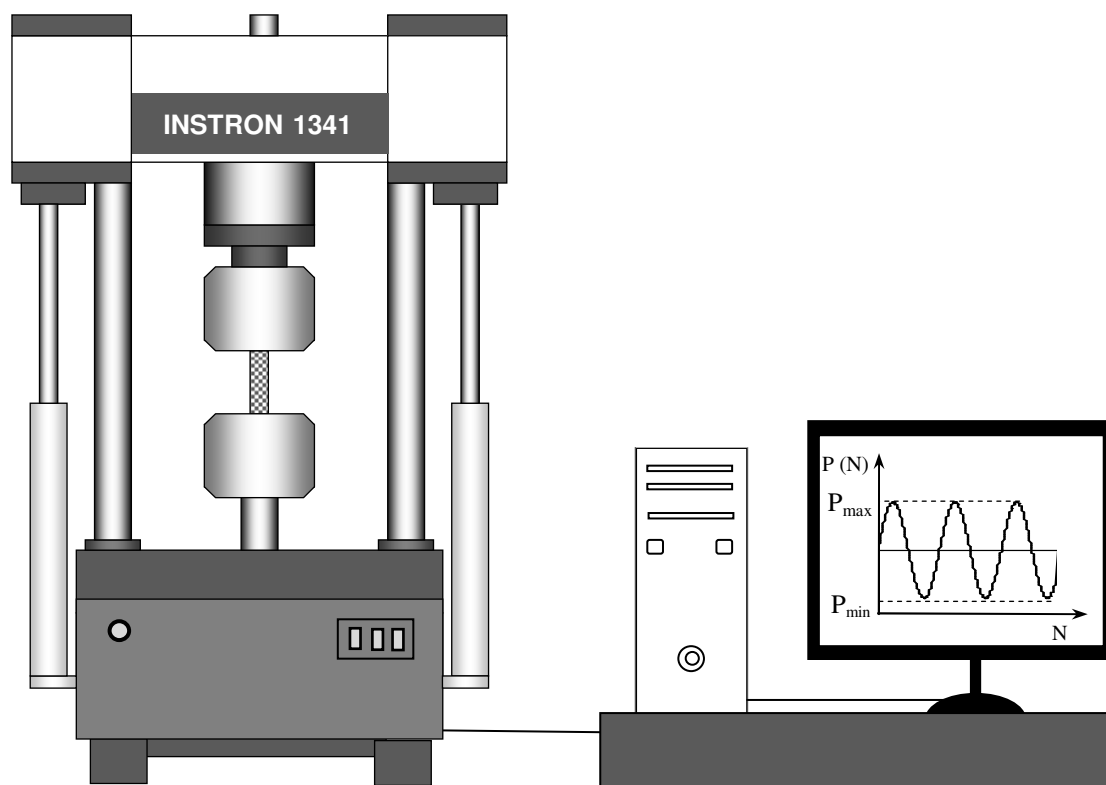


Figura 3.24. Representação esquemática do equipamento usado nos ensaios de fadiga.

Os provetes utilizados nos ensaios de fadiga foram cortados das placas dos compósitos referenciados na tabela 3.1, cujo procedimento de fabrico é idêntico ao descrito na secção 3.1.3. A geometria e dimensões dos provetes utilizados nos ensaios de fadiga sob solicitações de tração-tração e de flexão em três pontos são indicadas nas figuras 3.6 (a) e 3.8 (a), respetivamente. Todos os ensaios decorreram à temperatura ambiente de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D3479 (2012). Para cada uma das cinco formulações de compósitos foram testados quinze provetes até à rotura. Os ensaios foram realizados na máquina servo-hidráulica Instron, a amplitude de carga constante ( $\Delta P$  constante para cada condição de ensaio), usando uma onda sinusoidal. Os ensaios decorreram em condições de tração-tração e de flexão em três pontos para uma razão de tensões,  $R=0,05$  e frequências iguais a 8 Hz e 10 Hz, respetivamente. Em todos os ensaios de fadiga e para

ambas as condições de solicitação, foram usados valores de tensão compreendidos entre 40% e 70% dos valores máximos de resistência estática, obtidos de acordo com os procedimentos descritos nas secções 3.2 e 3.3 e resumidos nas tabelas 3.2 e 3.3. Para cada provete e para cada condição de ensaio foram monitorizados e registados no decorrer do ensaio os valores máximos e mínimos de carga assim como o número de ciclos até à rotura. Os resultados para as diferentes formulações de compósitos foram então apresentados em termos de gama de tensão ( $\Delta\sigma$ ) versus número de ciclos até à rotura ( $N_f$ ), isto é, sob a forma de curvas, S-N.

Durante o decorrer dos ensaios foi possível controlar a flexibilidade dos diferentes materiais compósitos. Para tal, foram registados os valores referentes à carga e ao deslocamento. Uma vez monitorizados e registados os deslocamentos máximo e mínimo, e ainda as cargas máxima e mínima foi quantificada a flexibilidade,  $C$  dos provetes usando a equação 3.20.

$$C = \frac{\delta_{max} - \delta_{min}}{P_{max} - P_{min}} \quad (3.20)$$

em que  $C$  é a flexibilidade do provete,  $\delta_{max}$  e  $\delta_{min}$  são os deslocamentos máximo e mínimo, respetivamente,  $P_{max}$  e  $P_{min}$  são os valores máximo e mínimo de carga, respetivamente.

A flexibilidade normalizada foi quantificada por  $C/C_0$ , em que  $C_0$  é o valor inicial da flexibilidade. Os resultados são apresentados sob a forma de curvas correspondentes à flexibilidade normalizada em função do número de ciclos. É importante referir que a maiores variações de flexibilidade na curva  $C/C_0$  versus  $N$  estão associadas maiores intensidades de dano por fadiga.

A temperatura também foi controlada de modo a evitar uma possível degradação da matriz epoxídica modificada com nanopartículas, devido ao aumento da temperatura do provete. Assim, no decorrer dos ensaios de fadiga, os valores de temperatura foram monitorizados e registados no ponto médio da superfície do provete. Para o efeito foram usados termopares do tipo  $k$ . Os resultados são apresentados sob a forma de curvas correspondentes ao aumento de temperatura em função do número de ciclos.

### ***3.7. Análise fractográfica das superfícies de fratura***

As superfícies de fratura dos compósitos foram observadas por microscopia eletrônica com o objetivo de identificar os mecanismos de falha na interface e relacioná-los com os resultados experimentais obtidos.

Na caracterização das superfícies de fratura foi utilizado o microscópio eletrônico de varrimento (SEM), Siemens XL 30, mostrado na figura 3.25. Este microscópio caracteriza-se por permitir voltagens de aceleração do feixe eletrônico na gama dos 0-30 kV e uma resolução de 3,6 nm. Antes de serem observadas, as amostras foram submetidas a uma limpeza por ultra-sons num banho de álcool etílico, secas num fluxo de ar quente e posteriormente revestidas com uma película em ouro.

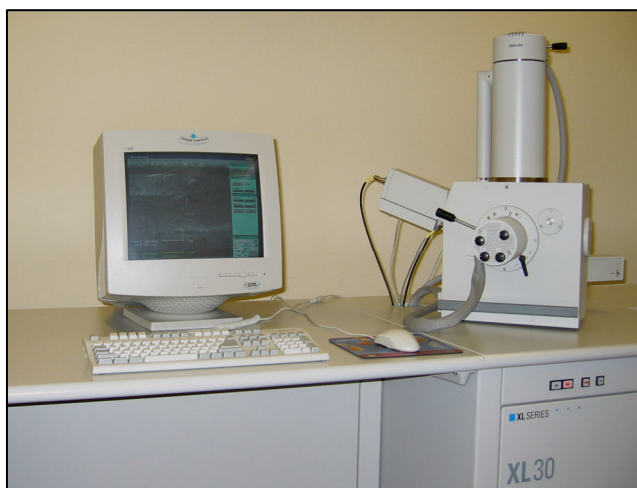


Figura 3.25. Microscópio eletrônico de varrimento, Siemens XL 30.

## **CAPÍTULO 4**

### ***TENACIDADE À FRATURA INTERLAMINAR***

*No capítulo que se segue são apresentados e discutidos os resultados experimentais dos efeitos da dispersão de nanopartículas na matriz de compósitos, fibra de vidro/epóxico, sobre a Tenacidade à Fratura Interlaminar com solicitações em Modo I, Modo II e Modo Misto I/II.*



#### **4.1. Introdução**

Materiais compósitos laminados de matriz epoxídica reforçados com fibras de vidro têm sido usados com sucesso em sectores como o aeroespacial, automobilístico, naval, militar, etc., apesar de sua baixa Tenacidade à Fratura Interlaminar, (IFT). Normalmente este é um fator limitante para o desempenho destes materiais quando submetidos a solicitações de carga em Modo I, Modo II e Modo Misto I/II. O aumento da Tenacidade à Fratura Interlaminar tem sido um objetivo importante no campo dos compósitos reforçados com fibras. Recentemente têm sido experimentadas formas para aumentar a IFT através da alteração da composição da matriz pela inclusão de pequenas frações de nanopartículas. Assim, neste trabalho, foram fabricados compósitos de fibra de vidro com diferentes formulações da matriz de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.1. A caracterização à fratura das diferentes formulações de compósitos foi obtida com base na realização de ensaios experimentais de Fratura Interlaminar sob condições de solicitação em Modo I, Modo II e Modo Misto I/II usando provetes DCB, ENF e MMB, respetivamente. Todos os ensaios foram realizados com provetes, equipamentos e procedimentos descritos na secção 3.5.

Tendo em conta a interação de Modos, o ensaio MMB proporciona a definição de um critério de rotura em toda a gama de combinações de Modos I e II. Têm sido propostos diferentes critérios energéticos em que a condição de rotura é expressa em função dos rácios  $G_I/G_{IC}$  e  $G_{II}/G_{IIC}$  e critérios que definem a taxa crítica de libertação de energia  $G_c$  em função da proporção de Modos, como por exemplo  $G_{II}/G$ . Assim, neste trabalho os resultados experimentais de Tenacidade à Fratura Interlaminar foram comparados com os previstos para solicitações de cargas combinadas de Modo Misto com base em critérios de rotura previstos na literatura da especialidade. Reeder (1993) apresentou um critério energético linear de interação entre as taxas de libertação de energia de deformação, expresso pela equação (4.1):

$$\left( \frac{G_I}{G_{IC}} \right) + \left( \frac{G_{II}}{G_{IIC}} \right) = 1 \quad (4.1)$$

em que  $G_{IC}$  e  $G_{IIC}$  são as taxas críticas de libertação de energia de deformação dos materiais em estudo. Uma abordagem ligeiramente diferente é sugerida por Benzeggagh e Kenane (1996). Estes autores sugerem um critério de rotura energético que define a taxa crítica de

libertação de energia total,  $G_c$  em função da proporção de Modos  $G_{II}/G$ , expresso pela equação (4.2).

$$G_c = G_{IC} + (G_{IIC} - G_{IC}) \left( \frac{G_{II}}{G} \right)^m \quad (4.2)$$

em que  $m$  é um parâmetro característico dos materiais em estudo. Este critério também é recomendado pela norma ASTM D6671 como envelope de interação entre combinações de Modo Misto I/II de delaminação.

Nas equações (4.1) e (4.2) as taxas críticas de libertação de energia de deformação,  $G_{IC}$  e  $G_{IIC}$  são determinadas previamente de acordo com os procedimentos estabelecidos nas secções 3.5.2.1. e 3.5.2.3.

Neste capítulo vão ser apresentados e discutidos os resultados experimentais bem como algumas conclusões específicas no âmbito dos objetivos propostos.

#### ***4.2. Fratura Interlaminar com solicitação de carga em Modo I***

Os ensaios de Fratura Interlaminar foram realizados em Modo I de solicitação utilizando provetes DCB de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.5.2.1

Nas figuras 4.1 (a) e 4.1 (b) podem ver-se as curvas típicas carga versus deslocamento representativas das cinco formulações de compósitos em estudo. A figura 4.1 (a) mostra os efeitos da modificação da matriz epoxídica com frações em peso de 1% e 3% de nano-argila OMMT. A figura 4.1 (b) mostra os efeitos da modificação da matriz epoxídica com frações em peso de 0,5% e 1% de nanotubos de carbono de parede múltipla.

Os resultados obtidos indicam que tanto os compósitos reforçados com nano-argila como os compósitos reforçados com nanotubos de carbono apresentam cargas de falha interlaminar mais elevadas em relação ao compósito sem nanopartículas dispersas na matriz (compósito de controlo). Estes resultados indiciam possíveis benefícios de IFT em Modo I de solicitação.

Em geral para as diferentes formulações de compósitos verificou-se uma propagação de fenda interlaminar relativamente estável embora com interface algo irregular (figura 4.2). Isto pode dever-se à migração e ajustamento de fibras entre camadas contíguas orientadas a 0°. No

entanto da observação das curvas carga-deslocamento (figura 4.1) verifica-se que a carga não diminuiu para algumas fases da propagação da fenda e em especial para os compósitos GF/ENT1 e GF/ENC3. Para tal pode ter contribuído a rigidez relativamente baixa das fibras de vidro, assim como a forma de tecido em que esta permite a formação de “bolsas” ricas em resina modificada com nanopartículas na interface.

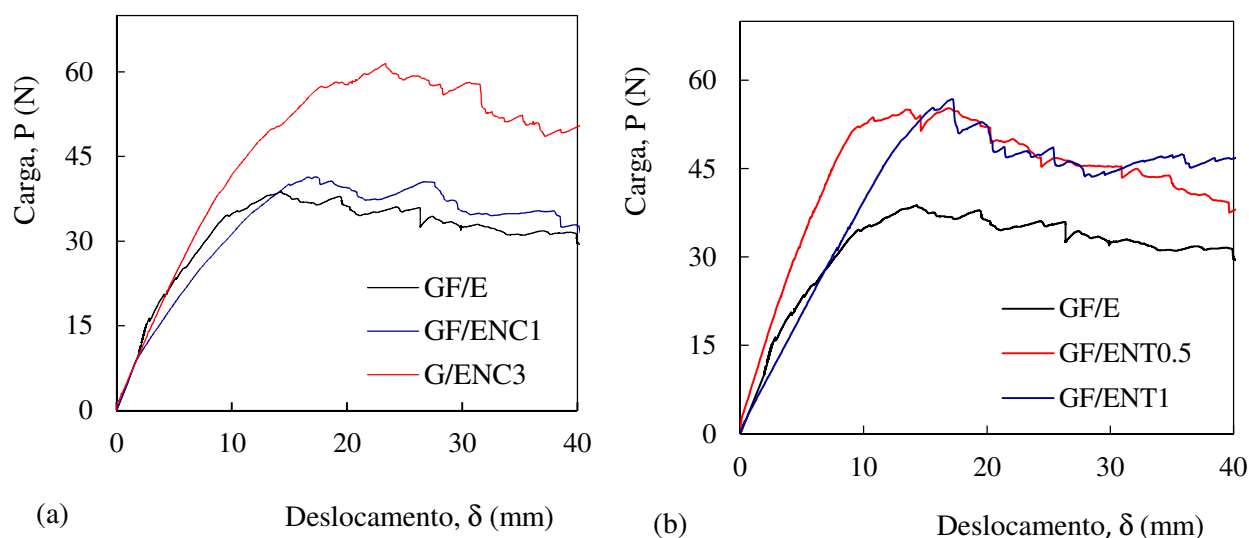


Figura 4.1. Curvas representativas carga versus deslocamento dos compósitos de matriz modificada com: (a) nano-argila OMMT; (b) nanotubos de carbono, MWCNT.

Para além disso, é provável que se tenham formado segundas delaminagens e a ocorrência de dano intralaminar em determinadas fases dos ensaios. De facto, observou-se a partir da monitorização do crescimento de fenda que em determinadas fases de propagação da fenda, existiu a formação de uma segunda delaminação na interface.

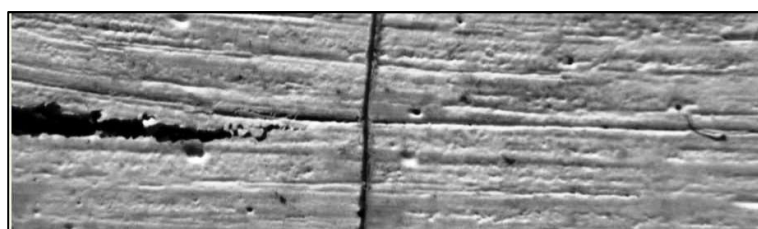


Figura 4.2. Imagem da evolução do crescimento da fenda para o compósito GF/ENC3.

A Tenacidade à Fratura Interlaminar,  $G_I$  foi calculada usando os métodos MBT, CC e MCC, para as cinco formulações de compósitos e para cada uma das formulações foram testados três provetes. Na tabela 4.1 encontram-se resumidos a título de exemplo os resultados experimentais e calculados de  $G_I$ , obtidos no ensaio de um provete do compósito sem nanopartículas dispersas na matriz.

Tabela 4.1. Valores experimentais e calculados de  $G_I$  para o provete GF/E-P<sub>1</sub>.

Valores experimentais			Valores calculados		
a (mm)	P (N)	$\delta$ (mm)	Método MBT	Método CC	Método MCC
			$G_I$ (J/m <sup>2</sup> ) Eq. 3.1	$G_I$ (J/m <sup>2</sup> ) Eq. 3.2	$G_I$ (J/m <sup>2</sup> ) Eq. 3.3
46,2	52,0	15,3	1014	1062	1037
50,2	50,5	19,7	1173	1220	1178
51,2	53,6	21,6	1347	1398	1362
56,2	46,6	27,7	1374	1416	1330
61,2	45,6	28,8	1294	1325	1328
66,2	43,3	37,5	1487	1514	1478
71,2	42,9	40,9	1498	1520	1545
76,2	36,3	45,2	1316	1329	1323
81,2	32,0	46,8	1129	1136	1143
86,2	31,8	50,7	1148	1152	1194
91,2	29,2	54,5	1073	1074	1118

Nas figuras 4.3. (a), (b) e (c) são apresentados os fatores de correção  $|\Delta|$ ,  $n$  e  $A_1$  utilizados no cálculo de  $G_I$  para o provete GF/E-P<sub>1</sub>, com base nos métodos MBT, CC e MCC, respetivamente. A obtenção destes fatores de correção é baseada na extrapolação de um ajuste

linear dos valores de propagação da fenda de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.5.2.1.

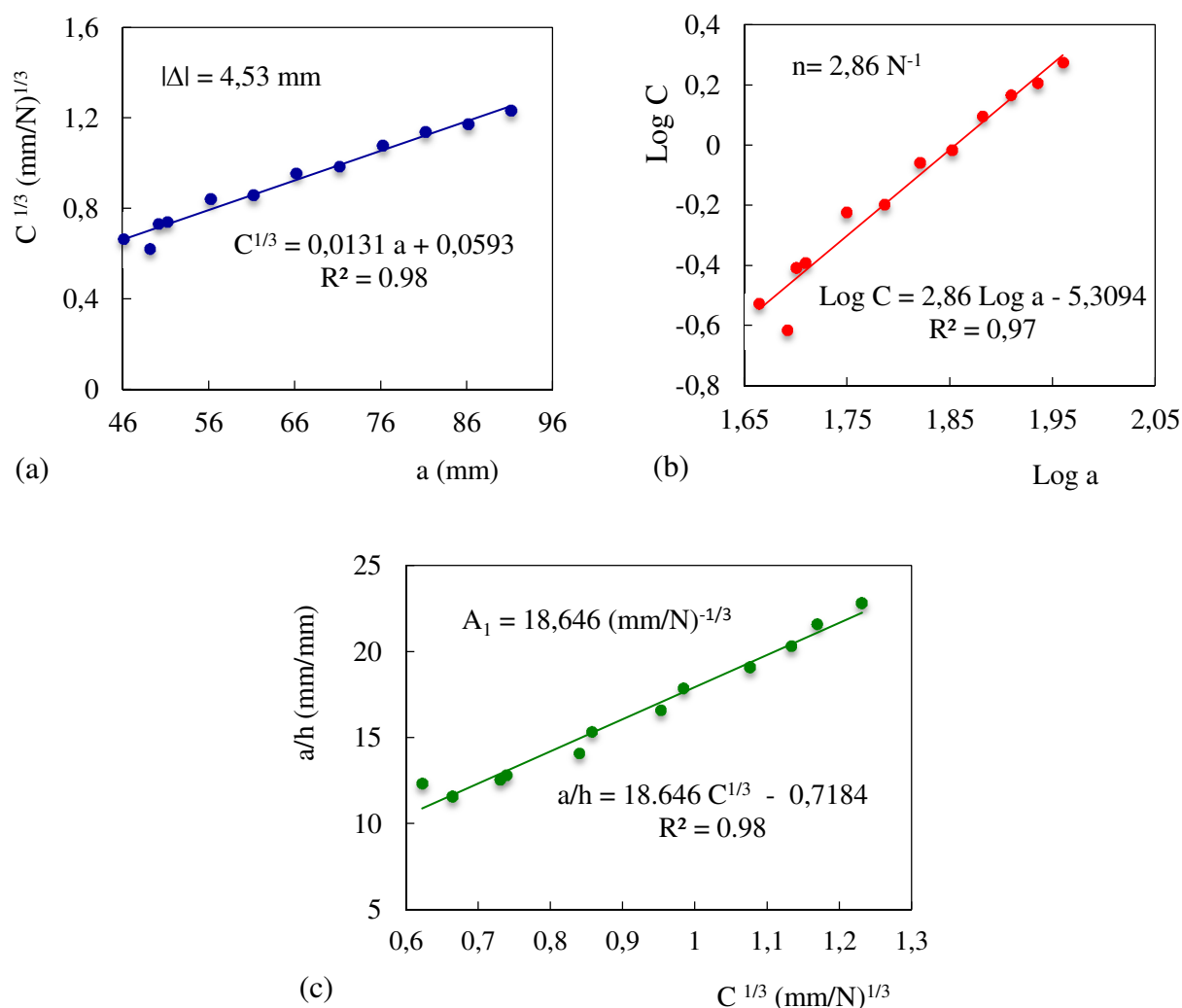


Figura 4.3. Regressão linear para obtenção do fator de correção: (a)  $|\Delta|$ ; (b)  $n$ ; (c)  $A_1$ .

As figuras 4.4 (a) a 4.4 (e) mostram os resultados da Tenacidade à Fratura Interlaminar,  $G_I$  em função do comprimento de fenda,  $a$  para solicitações de carga em Modo I (curvas R), obtidos pelos métodos MBT, CC e MCC para as cinco formulações de compósitos. Da análise de resultados observam-se comportamentos similares na evolução da Tenacidade à Fratura Interlaminar  $G_I$ , com o comprimento de fenda,  $a$ . A Tenacidade à Fratura Interlaminar aumenta com o comprimento de fenda, até estabilizar num patamar de valores, da ordem de duas vezes os obtidos no início da propagação da fenda.

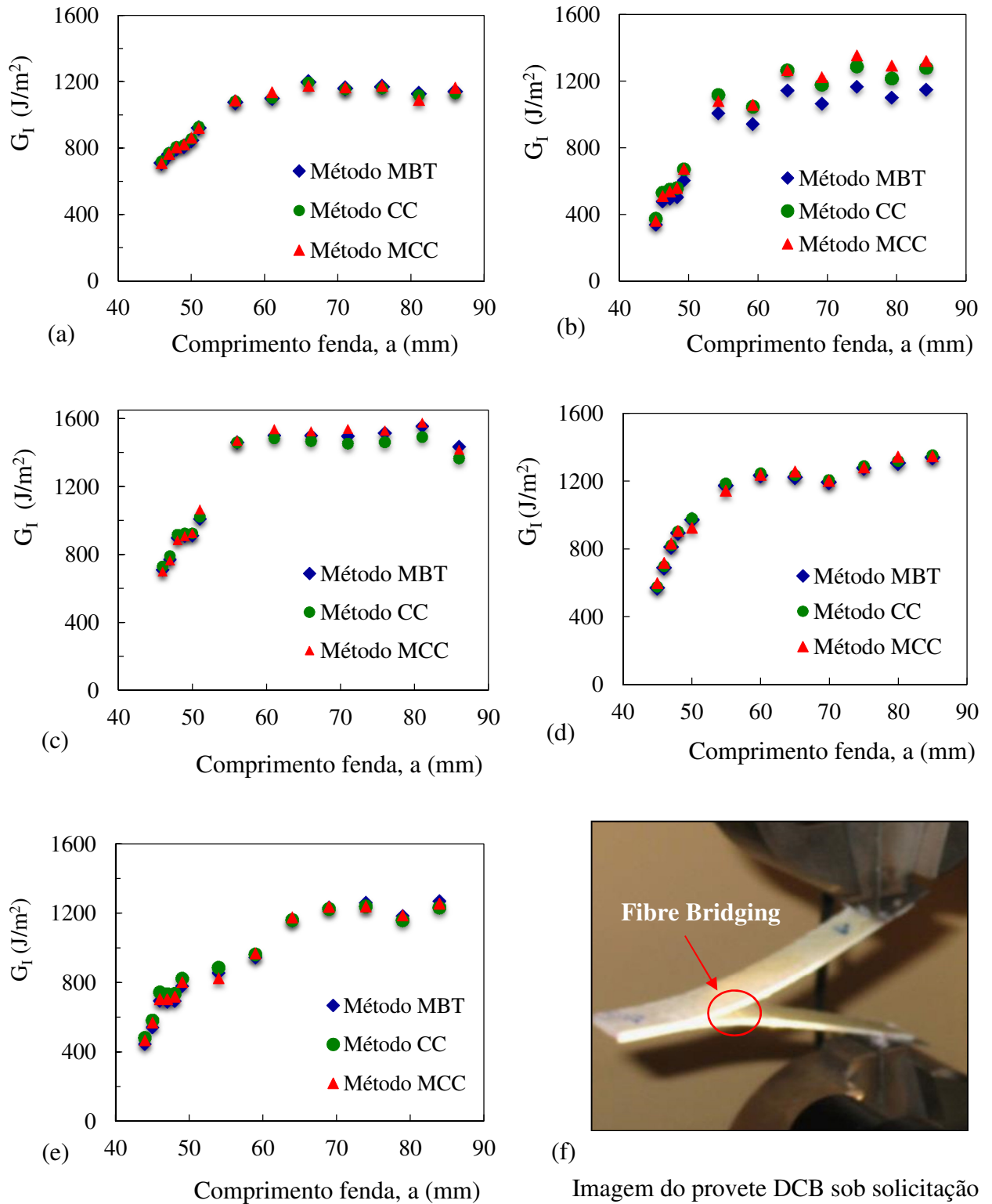


Figura 4.4. Tenacidade à Fratura Interlaminar versus comprimento de fenda; compósitos (a) GF/E; (b) GF/ENC1; (c) GF/ENC3; (d) GF/ENT0,5; (e) GF/ENT1; (f) provete DCB.

Além disso, verifica-se que os valores de IFT são muito próximos independentemente do método de cálculo usado, com exceção do compósito de matriz modificada com 1% em peso de nano-argila, em que se observa uma maior dispersão de resultados. As curvas-R muito pronunciadas indicam a ocorrência de “fibre bridging” como mostrado na figura 4.4. (f). De facto as curvas-R são usualmente associadas a pontes de fibras (“fibre bridging”) desenvolvidas entre os braços superior e inferior do provete. Este fenómeno que se verifica ocorrer no início da propagação da fenda pode ser relacionado com a configuração do laminado. Da observação das curvas-R pode ver-se ainda que a modificação da matriz epoxídica com diferentes frações em peso de nanopartículas produz melhorias significativas na Tenacidade à Fratura em Modo I de solicitação dos compósitos. No entanto, as melhorias registadas são mais visíveis quando se utiliza a nano-argila dispersa na matriz epoxídica, enquanto a utilização dos MWCNT produziu melhorias mais moderadas.

As figuras 4.5 (a) e 4.5 (b), comparam a Tenacidade à Fratura Interlaminar obtida pelo método da calibração da flexibilidade modificado para as cinco formulações de compósitos. A análise da figura 4.5 (a) confirma uma melhoria significativa da Tenacidade à Fratura resultante da dispersão de nano-argila, OMMT na resina epoxídica atingindo-se cerca de 29% com uma fração de 1% em peso. A incorporação de nanotubos de carbono também promove uma melhoria mais moderada na IFT registando-se um aumento de aproximadamente 15% com uma fração de 0,5% de MWCNT.

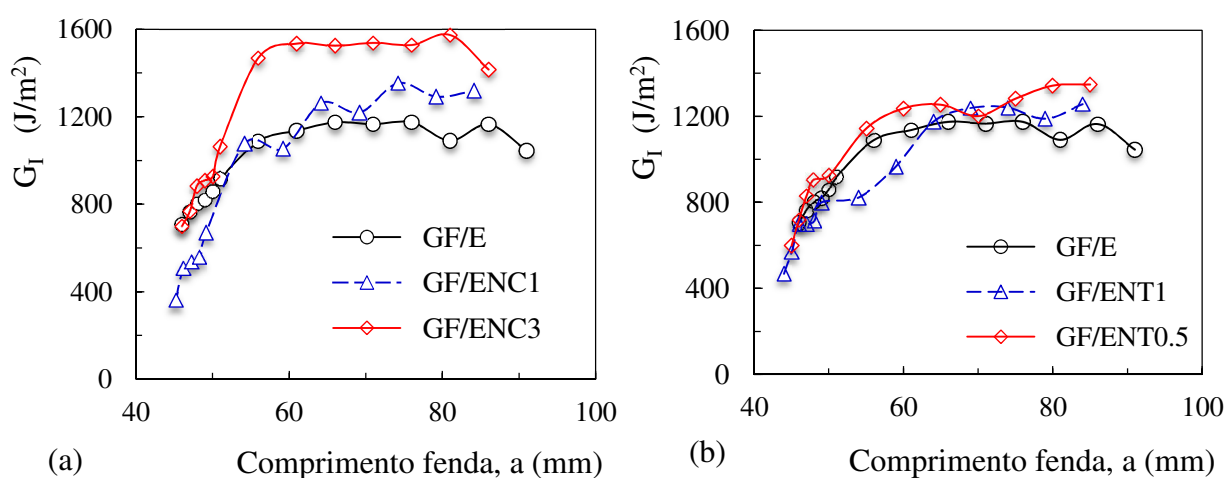


Figura 4.5. Comparação da IFT em Modo I de solicitação obtida pelo método MCC para a matriz modificada com: (a) nano- argila; (b) MWCNT.

Como referido os valores da Tenacidade à Fratura Interlaminar,  $G_I$  tendem a estabilizar para comprimentos de fenda mais longos. O valor médio de  $G_I$ , na região estabilizada foi assumido como sendo o valor crítico de taxa de libertação de energia,  $G_{IC}$ . Na tabela 4.2, são resumidos os valores médios da Tenacidade à Fratura Interlaminar,  $G_{IC}$  e respetivos desvios padrão para o compósito de controlo, GF/E. Da análise de resultados verifica-se que a dispersão estatística de resultados avaliada a partir do cálculo do desvio padrão dos valores médios de  $G_{IC}$  em relação aos três métodos de cálculo é pouco significativa. No entanto a mesma dispersão de resultados aumenta quando o desvio padrão é calculado com base em valores médios de  $G_{IC}$  em relação aos três provetes. A maior dispersão estatística de valores de  $G_I$  pode ser relacionada com variáveis de fabrico, como a espessura do provete e a homogeneização da dispersão das nanopartículas

Tabela 4.2. Valores médios de  $G_{IC}$  para o compósito de controlo, GF/E.

Proвете	Método de cálculo			Valor médio $G_{IC}$ (J/m <sup>2</sup> )	Desvio padrão (J/m <sup>2</sup> )
	MBT	CC	MCC		
GF/E - P1	1324,09	1348,88	1337,86	1336,94	12,42
GF/E - P2	1185,00	1181,73	1192,79	1186,51	5,68
GF/E - P3	792,97	776,59	798,24	789,26	11,29
Valor médio $G_{IC}$ (J/m <sup>2</sup> )	1100,69	1102,40	1109,63	1104,24	4,75

Na tabela 4.3 e figura 4.6 são resumidos e comparados os valores médios de IFT em Modo I e respetivos desvios padrão para as cinco formulações de compósitos. Da observação e respetiva análise de resultados verifica-se o efeito benéfico da modificação da matriz com pequenas frações em peso de nanopartículas. Para todas as formulações da matriz, foram observados aumentos de Tenacidade em Modo I.



O efeito da modificação da matriz com nano-argila resultou num aumento de tenacidade de cerca de 32% para uma fração de 3% em peso de nano-argila.

Tabela 4.3. Resultados do efeito da dispersão de nanopartículas na IFT em Modo I.

Compósito	$G_{IC}$ (J/m <sup>2</sup> )	Desvio padrão (J/m <sup>2</sup> )	Variação (%)
GF/E	1104,24	4,75	-
GF/ENC1	1418,55	80,8	28,5
GF/ENC3	1456,60	31,9	31,9
GF/ENT0,5	1271,03	15,9	15,1
GF/ENT1	1288,92	11,9	16,7

A modificação da matriz com nanotubos de carbono também se traduziu numa melhoria da Tenacidade à Fratura Interlaminar registando-se um aumento de aproximadamente 17% com uma fração de 1% em peso de MWCNT. Ao contrário do que se esperava a melhoria obtida com a dispersão de nanotubos de carbono na matriz é inferior à obtida com a incorporação de nano-argila. Este resultado pode dever-se a uma maior concentração de nanotubos de carbono, relacionado com a sua pobre dispersão na matriz epoxídica, conduzindo à formação de aglomerados que reduzem a deformação plástica da matriz.

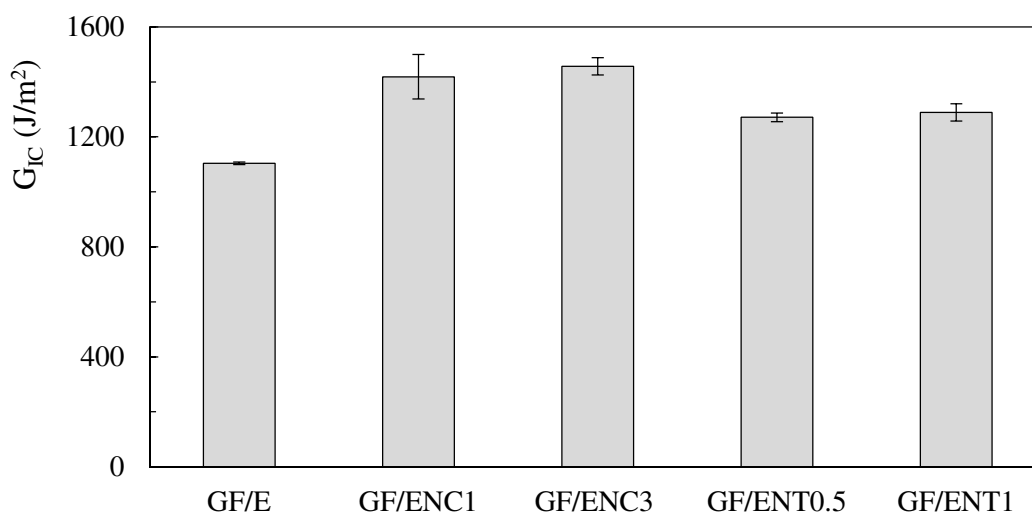


Figura 4.6. Efeitos da modificação da matriz com nanopartículas sobre a IFT em Modo I.

Na figura 4.7. pode ver-se a variação de  $G_{IC}$  em função da fração em peso de nanopartículas dispersas na matriz epoxídica. Observa-se que os valores de IFT aumentam com o aumento da fração em peso de nanopartículas. No entanto, as variações de IFT são mais acentuadas para baixas frações em peso de nanopartículas. Estes resultados podem estar relacionados com a maior dificuldade em dispersar na resina epoxídica, maiores quantidades nanopartículas. Este comportamento está em sintonia com os resultados divulgados por Manfredi *et al.* (2008) que, após análises com difração de raios X (DRX), observaram que elevadas frações de nanopartículas tendem a formar uma estrutura intercalada na resina epoxídica não permitindo uma esfoliação completa.

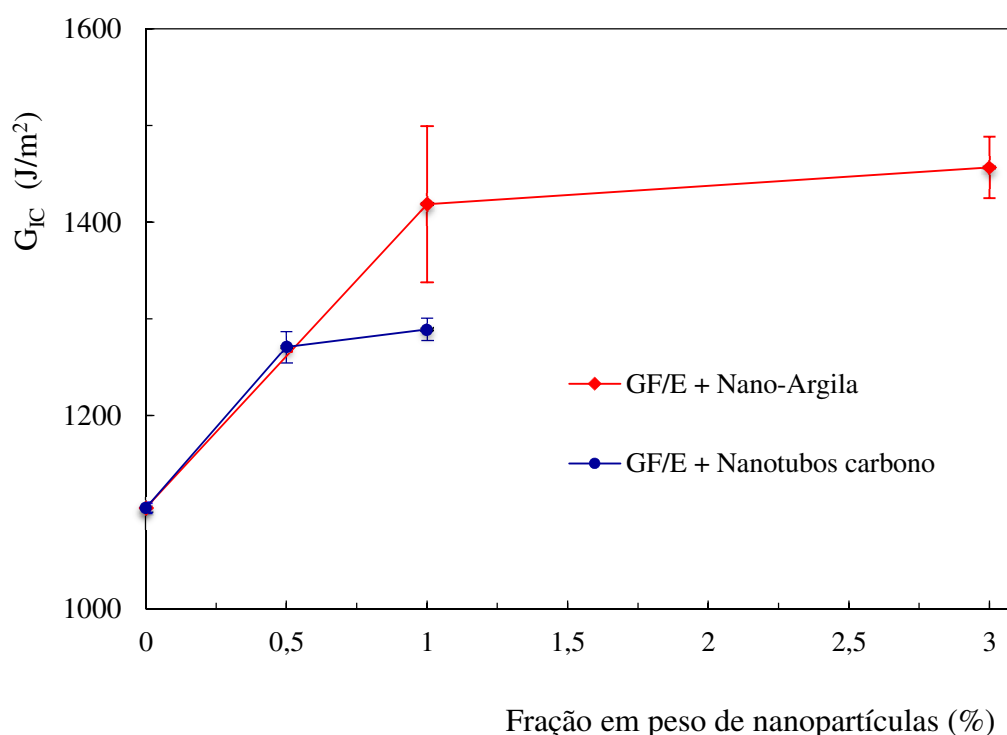


Figura 4.7. Tenacidade à Fratura em Modo I versus fração em peso de nanopartículas.

As morfologias das superfícies de fratura dos provetes DCB foram analisadas usando o microscópio eletrônico de varrimento (SEM) com uma tensão de aceleração de 10 kV. As figuras 4.8 (a), (b), (c) e (d) mostram as imagens SEM das amostras DCB com falhas em Modo I de solicitação para os compósitos sem nanopartículas (GF/E) e matrizes modificadas

com frações em peso de 3% de nano-argila (GF/ENC3) e 0,5% de nanotubos de carbono (GF/ENT0,5), respectivamente.

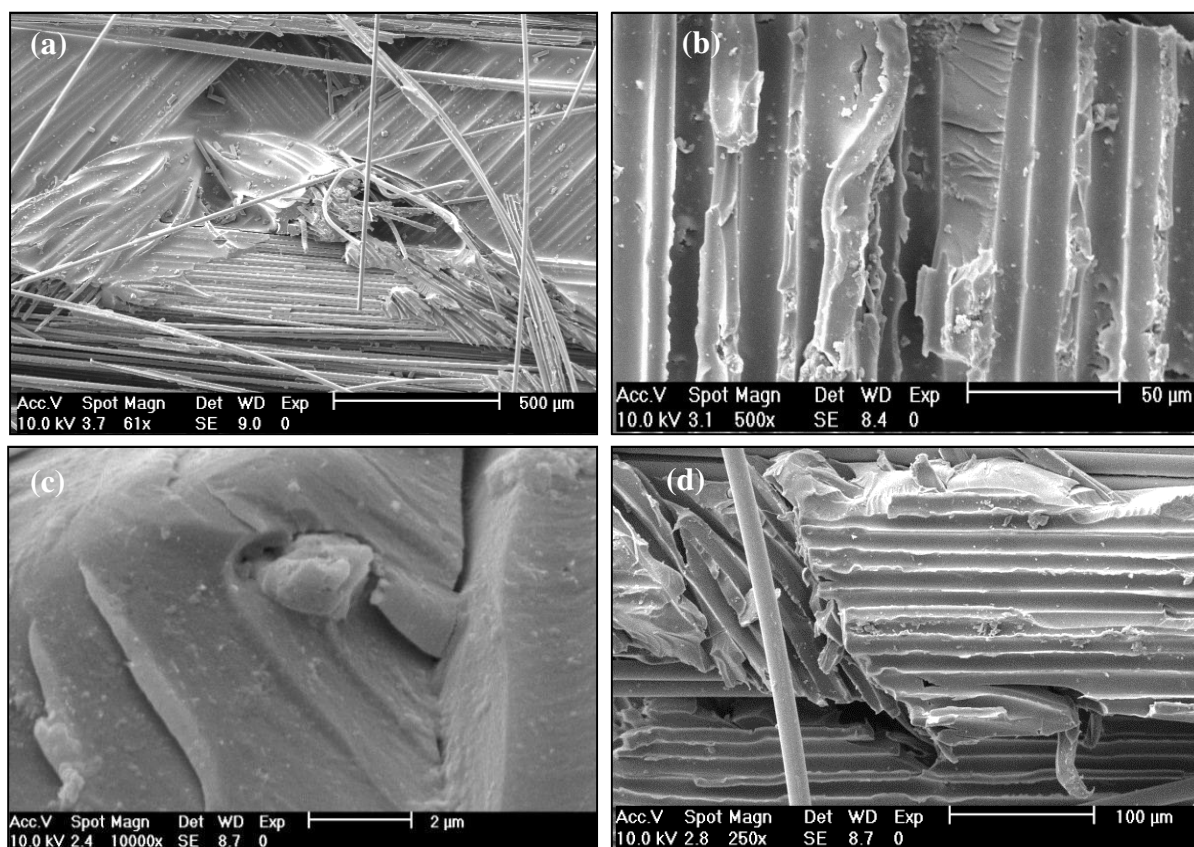


Figura 4.8. Imagens SEM das superfícies de fratura com falha em Modo I de solicitação para os compósitos: (a) GF/E; (b) GF/ENC3; (c) e (d) GF/ENT0,5.

A observação da figura 4.8 (a) confirma a ocorrência de “fiber bridging”. O “fiber bridging” tende a ocorrer nas fases iniciais da propagação da fenda, e especialmente em compósitos multidirecionais (Morais *et al.*, 2004). Este fenómeno pode justificar as curvas-R bastante pronunciadas observadas nas figuras. 4.4 e 4.5. Além disso, é observada uma fratura tipicamente interfacial com fraca adesão entre a resina epoxídica e a fibra. A fenda depois de iniciada propagou-se em diferentes planos interlaminares a que correspondem diferentes camadas de orientação das fibras.

Na figura 4.8 (b) pode ver-se a superfície de fratura do compósito de matriz modificada com uma fração em peso de 3% de nano-argila. A análise da superfície de fratura sugere que a

presença das nanopartículas de argila, OMMT na resina epoxídica melhorou a adesão fibra/matriz. Além disso, a presença da nano-argila na matriz aumenta a energia de descolagem e assim a tenacidade à fratura dos compósitos. Verifica-se ainda que a iniciação e propagação da fenda se processa de forma paralela à superfície da fibra ou interface fibra/matriz, pelo que a resina modificada mais rígida irá contribuir para maiores valores de IFT. O aumento de tenacidade justifica-se pelo facto da energia adicional necessária para descolar as nanopartículas de argila requerer um incremento da carga necessária para a iniciação e propagação da fenda. Resultados semelhantes de IFT em Modo I foram relatados por Mohd Zulfli (2012) para compósitos de fibra de vidro com matriz modificada a partir de diferentes frações mássicas de nano-argila, OMMT.

Nas figuras 4.8 (c) e 4.8 (d) podem ver-se as superfícies de fratura do compósito de matriz modificada com uma fração em peso de 0,5% de nanotubos de carbono de parede múltipla. A figura 4.8 (c) mostra uma região ampliada da matriz na qual se observa uma rotura tipicamente frágil e além disso também se observa uma boa dispersão dos MWCNT na matriz epoxídica. A análise da figura 4.8 (d) revela uma melhoria na adesão resina de epóxido/MWCNT. Pode ainda ver-se que a modificação da matriz epoxídica com nanotubos de carbono de parede múltipla resultou numa superfície de fratura de maior rugosidade em comparação com a resina epoxídica pura.

Gojny *et al.* (2005) discutiram os mecanismos de tenacificação resultantes da modificação da matriz com nanopartículas. Estes autores concluíram que é necessária maior energia para que a fenda cresça numa resina modificada do que numa resina pura. Os efeitos de tenacificação da matriz epoxídica, relacionados com a dispersão de MWCNT são certamente a fonte dos aumentos de IFT observados. Um aumento semelhante de 13% na IFT em Modo I foi relatado por Romhany (2009) para uma fração de 0,3% em peso de MWCNT dispersos em resina epoxídica. Num outro trabalho, Karapappas *et al.* (2009) relataram aumentos da ordem dos 60% na IFT em Modo I com a dispersão de uma fração de 1% em peso de MWCNT na matriz. No entanto, para frações de 0,1% em peso de MWCNT foram observadas ligeiras reduções de IFT tanto em Modo I como em Modo II de solicitação.

### 4.3. Descoesão interfacial crítica e subcrítica

A IFT é significativamente influenciada pela resistência adesiva na interface fibra/matriz. A taxa crítica de liberação de energia,  $G_C$  é o parâmetro mais utilizado para quantificar a resistência interfacial. No entanto a descoesão subcrítica pode ocorrer para solicitações de carga mais baixas do que as necessárias para atingir a Tenacidade à Fratura Interlaminar.

Foi realizado um estudo com o objetivo de avaliar a influência da nano-argila e do hidro-envelhecimento na tenacidade à fratura e no crescimento de fendas subcríticas. Todos os ensaios experimentais e análise de dados decorreram de acordo com os procedimentos apresentados e discutidos na secção 3.5.2.2. Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios experimentais de descoesão interfacial. Os resultados da descoesão subcrítica são apresentados sob a forma de curvas  $da/dt$  versus  $G$ , para compósitos secos e envelhecidos em água.

A Figura 4.9 mostra exemplares das curvas típicas carga versus deslocamento representativas do compósito de controlo GF/E, e dos compósitos de matriz epoxídica modificada com frações em peso de 1% e 3% de nano-argila, GF/ENC1 e GF/ENC3, respetivamente.

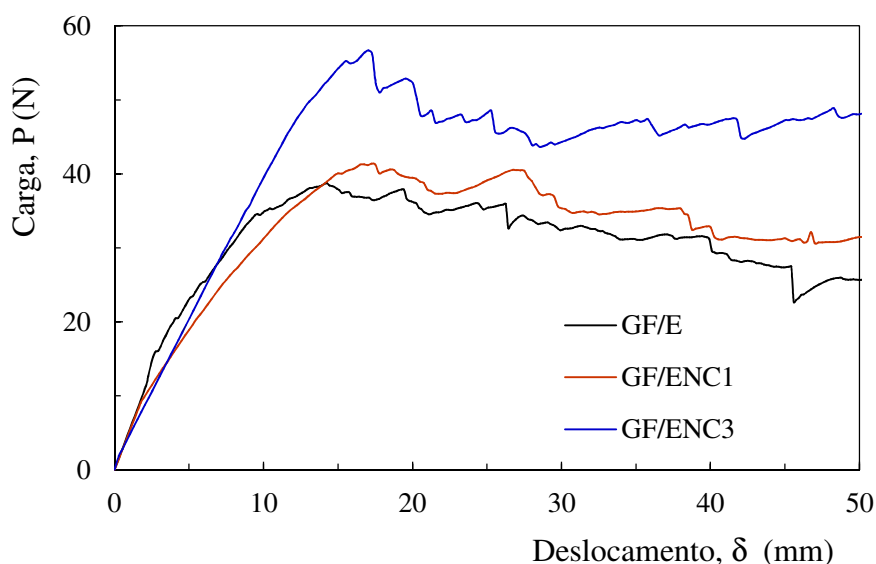


Figura 4.9. Exemplares das curvas carga versus deslocamento.

Os resultados confirmam que os compósitos com matriz de nano-argila exibem cargas de falha interlaminar mais elevadas. Embora as curvas apresentem uma evolução da fenda em

forma de dente de serra, todos os três materiais se caracterizam por uma propagação relativamente estável da fenda.

As tenacidades à fratura  $G_I$  para compósitos secos e envelhecidos em água foram calculadas usando os métodos MBT e MCC a partir das equações (3.2) e (3.4). De acordo com a norma ASTM D5528 estes dois métodos permitem obter valores adequados de tenacidade com diferenças entre si menores que 3%. A figura 4.10 compara os valores das taxas de libertação de energia obtidos pelos dois métodos, para o compósito de matriz epoxídica modificada com 3% de nano-argila. Como esperado os resultados obtidos com os dois métodos de cálculo são muito próximos. Além disso, verifica-se que inicialmente a tenacidade à fratura  $G_I$ , aumenta com o comprimento da fenda, mas para comprimentos superiores a 60 mm, tende para um valor estabilizado. O valor médio de  $G_I$  na região estabilizada foi assumido como  $G_{IC}$ .

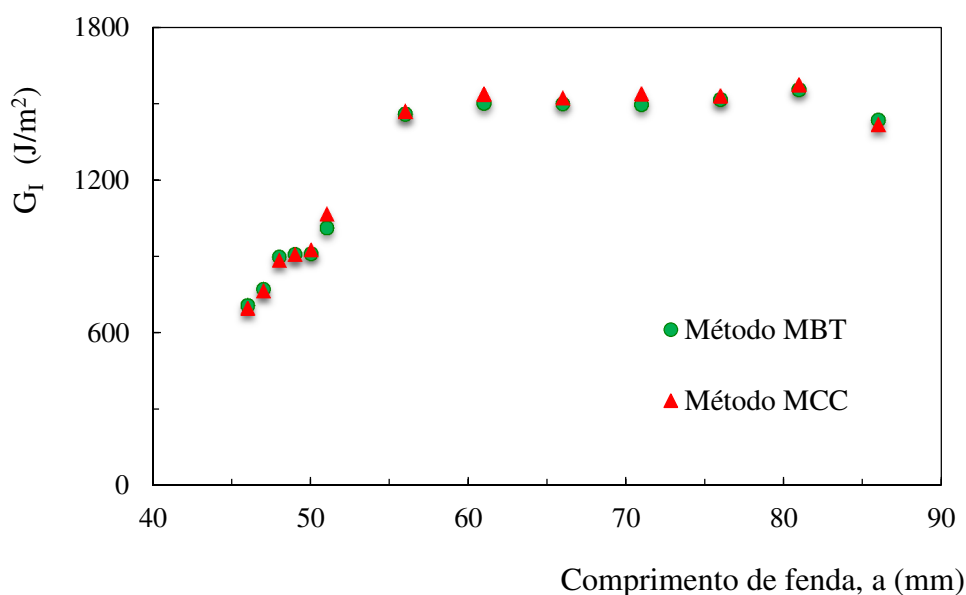


Figura 4.10. Tenacidade à Fratura Interlaminar versus comprimento de fenda para o compósito GF/ENC3.

Na tabela 4.4 e na figura 4.11 podem ver-se os efeitos da modificação da matriz epoxídica com nano-argila e da imersão em água, sobre a IFT obtida pelo método de calibração da flexibilidade MCC. O efeito da modificação da matriz com nano-argila resultou numa

melhoria significativa da IFT, atingindo-se valores aproximados de 32% e 26% com uma fração em peso de 3%, para provetes secos e envelhecidos em água, respetivamente.

Tabela 4.4. Resultados dos efeitos da nano-argila e hidro-envelhecimento na IFT.

Compósito	Valor médio, $G_{IC}$ (J/m <sup>2</sup> )	Desvio Padrão (J/m <sup>2</sup> )	Variação (%)
Provetes secos			
GF/E	1104,24	4,75	---
GF/ENC1	1418,55	80,80	28,5
GF/ENC3	1456,60	31,90	31,9
Provetes imersos em água a 25 °C durante 30 dias			
GF/E	990,73	15,20	---
GF/ENC1	1258,50	55,73	27,0
GF/ENC3	1246,73	122,92	25,8

A figura 4.11 mostra o efeito do hidro-envelhecimento resultante da imersão dos provetes em água. O hidro-envelhecimento promove uma diminuição na IFT para as três formulações de compósitos, de aproximadamente 10%, 11% e 14% para frações em peso de 0%, 1% e 3% de nano-argila, respetivamente.

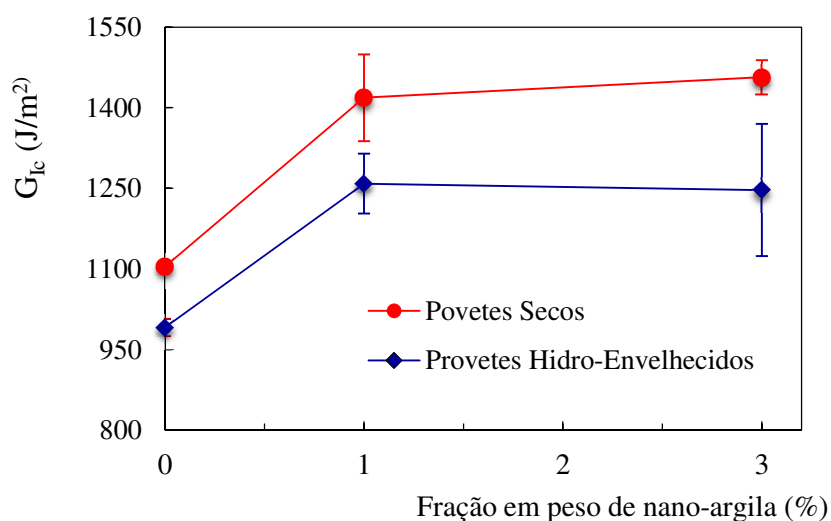


Figura 4.11. Tenacidade à Fratura em Modo I versus fração em peso de nanopartículas.

Além disso, verifica-se que a degradação por envelhecimento em água aumenta com a fração de nano-argila dispersa na matriz epoxídica. Assim, a IFT do compósito de matriz modificada com uma fração em peso de 3% de nano-argila, envelhecido em água é menor do que a do compósito de matriz modificada com uma fração de 1% de nano-argila.

As figuras 4.12 (a) e 4.12 (b) mostram as curvas velocidade de crescimento da fenda,  $da/dt$  em função da taxa de liberação de energia,  $G_I$  para as três formulações de compósitos.

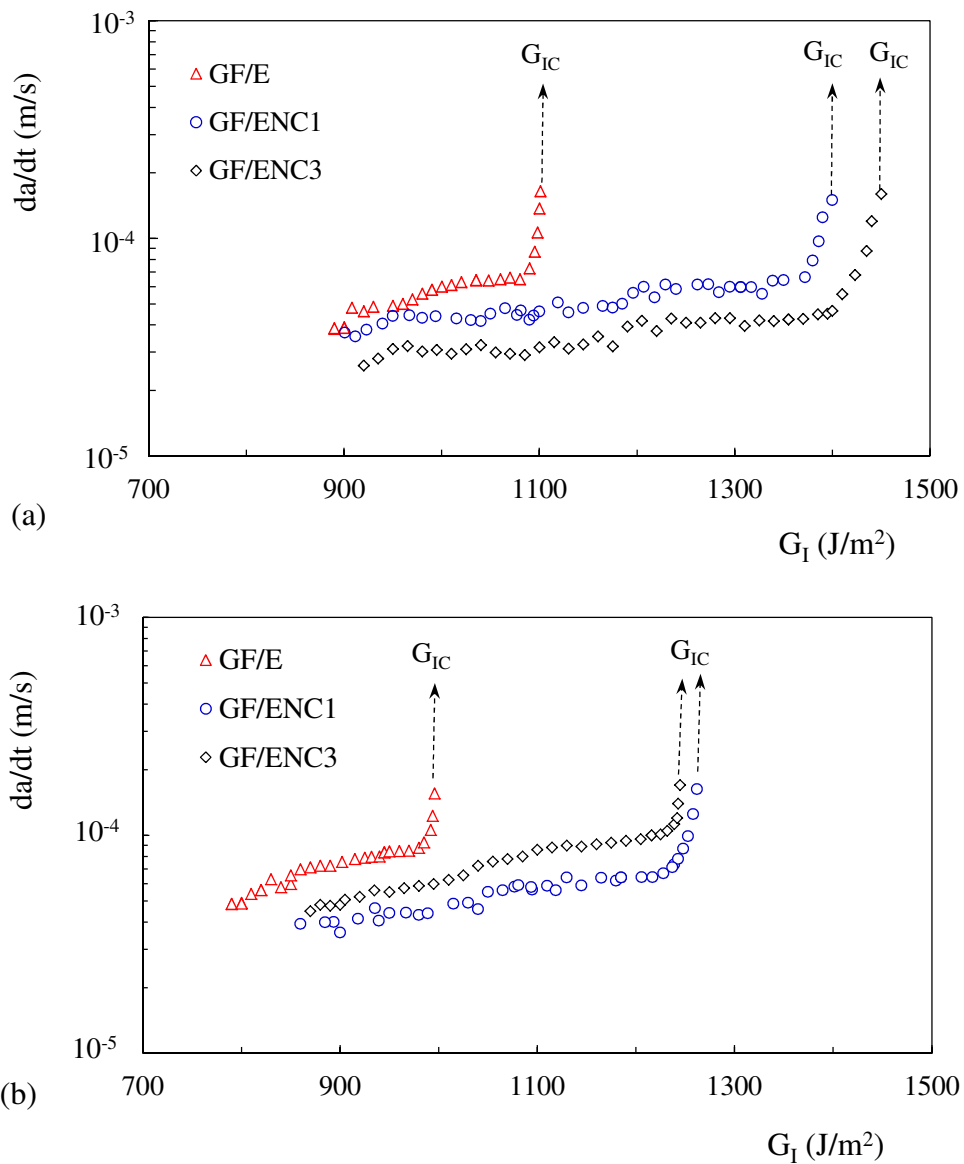


Figura 4.12. Efeitos da modificação da matriz e hidro-envelhecimento no crescimento de fendas subcríticas para provetes: (a) secos; (b) imersos em água.



Na figura 4.12 (a) pode ver-se o efeito da modificação da matriz epoxídica com nano-argila nas curvas  $da/dt$  versus  $G_I$  para provetes secos. Enquanto, a figura 4.12 (b) mostra o mesmo gráfico para provetes ensaiados após 30 dias de imersão em água destilada a 25 °C. Da análise de resultados podem observar-se duas regiões distintas: uma região linear com uma sensibilidade relativamente baixa a  $G_I$ , e uma região altamente sensível a  $G_I$  para valores próximos do limite de adesão interfacial. Para ambas as condições ambientais, a dispersão de nano-argila na matriz epoxídica promoveu uma melhoria da Tenacidade à Fratura Interlaminar e reduziu a velocidade da descoesão subcrítica. Além disso, para os materiais compósitos envelhecidos em água (figura 4.12 (b)) pode ver-se que a velocidade de crescimento da fenda aumenta com o aumento da fração em peso de nano-argila dispersa na matriz epoxídica. Isto significa que a degradação da interface por hidro-envelhecimento também é incrementada com a fração de nano-argila dispersa na matriz epoxídica.

As figuras 4.13 (a), 4.13 (b) e 4.13 (c) mostram o efeito da água nas curvas, velocidade de crescimento da fenda subcrítica em função da taxa de libertação de energia  $G_I$ , separadamente para as três formulações de compósitos GF/E, GF/ENC1 e GF/ENC3. Pode ver-se que a água tem como efeito deslocar as curvas  $da/dt$  versus  $G_I$  para a esquerda. Isto significa que ocorre uma degradação química das ligações interfaciais para valores mais baixos de  $G_I$ , resultando materiais com menor resistência adesiva interfacial e ainda com velocidades de crescimento da fenda mais elevadas. Este efeito é mais significativo para o compósito de matriz modificada com 3% de nano-argila, que pode ser causado pela sua elevada permeabilidade à água. Consequentemente, observa-se que a velocidade de descoesão subcrítica ( $da/dt$ ) é maior para o compósito de matriz modificada com 3% de nano-argila, do que para o compósito de matriz modificada com 1% de nano-argila.

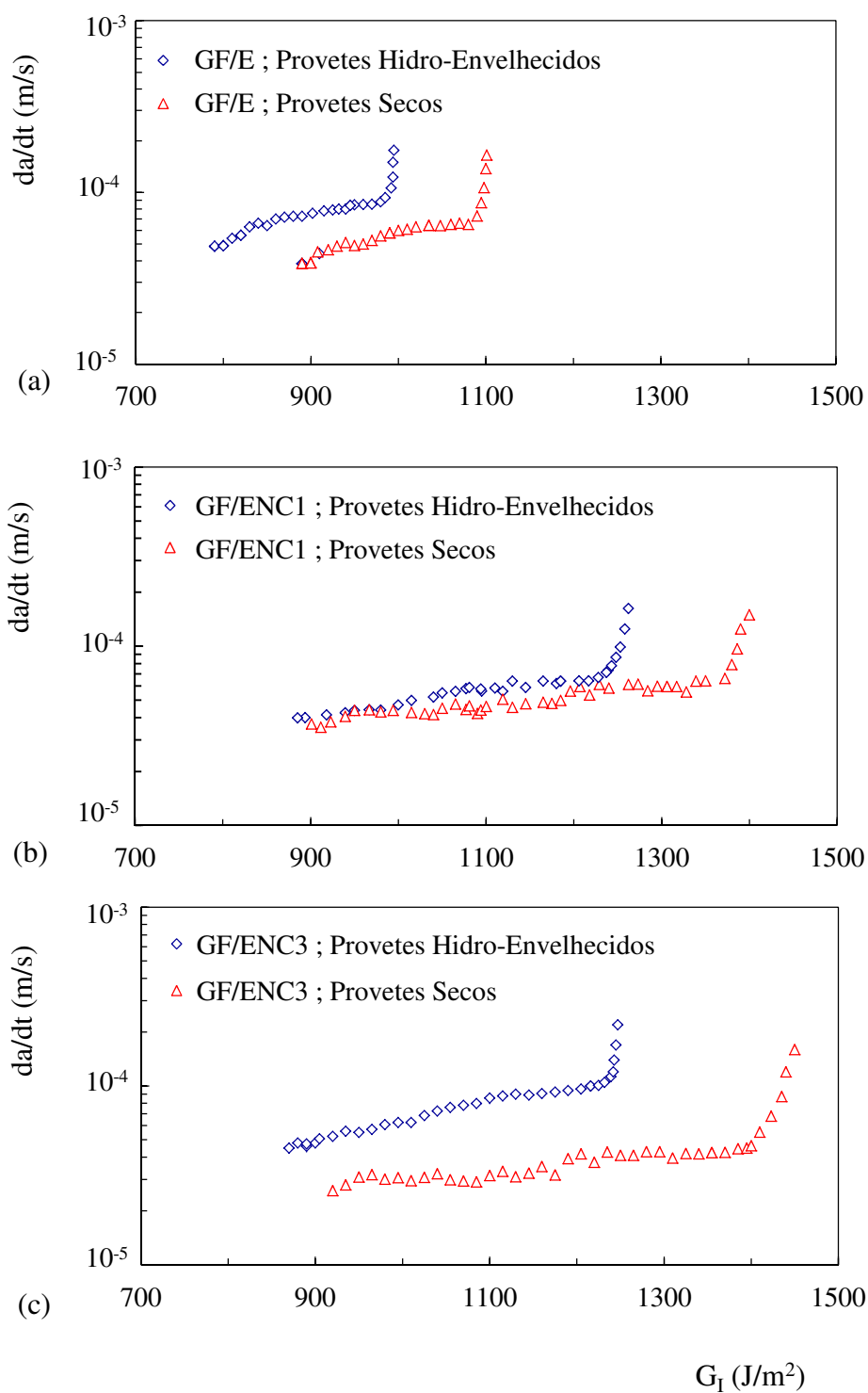


Figura 4.13. Efeito da água no crescimento da fenda subcrítica para os compósitos:

(a) GF/E; (b) GF/ENC1; (c) GF/ENC3.

#### 4.4. Fratura Interlaminar com solicitação de carga em Modo II

Os ensaios de Fratura Interlaminar foram realizados em Modo II de solicitação utilizando provetes ENF de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.5.2.3. A IFT em Modo II de solicitação  $G_{II}$ , foi calculada usando os métodos DBT e CCM para as cinco formulações de compósitos e para cada uma das formulações foram testados um número mínimo de três provetes.

Na tabela 4.5 encontram-se resumidos os valores experimentais e calculados da taxa de libertação de energia em Modo II  $G_{II}$ , obtidos com base no ensaio do provete do compósito de matriz modificada com uma fração em peso de 0,5% de MWCNT.

Tabela 4.5. Valores experimentais e calculados de  $G_{II}$  para o provete GF/ENT0,5-P<sub>1</sub>.

Valores experimentais			Valores calculados	
a (mm)	P (N)	$\delta$ (mm)	Método DBT	Método CCM
			$G_{II}$ (J/m <sup>2</sup> ) Eq. 3.10	$G_{II}$ (J/m <sup>2</sup> ) Eq. 3.11
35,0	392,5	4,93	1854,38	1821,85
37,5	527,9	7,31	2660,90	2537,28
40,0	527,6	7,61	2909,54	2883,58
42,5	499,6	7,85	2953,70	2918,94
45,0	472,3	8,06	2948,92	2924,57
47,5	432,3	8,29	2932,34	2929,98
50,0	410,9	8,41	2967,86	2932,84

No cálculo de  $G_{II}$  pelo método CCM (eq. 3.11) foram usados os fatores de calibração da flexibilidade, resultantes dos ensaios dos provetes ENF para as cinco formulações de compósitos. Os coeficientes de correlação obtidos nas respectivas calibrações foram sempre superiores a 0,99.

A figura 4.14. mostra um exemplar representativo da estimativa do fator de calibração da flexibilidade  $m$ , utilizado no cálculo de  $G_{II}$  para o provete GE/ENT0,5-P<sub>1</sub>.

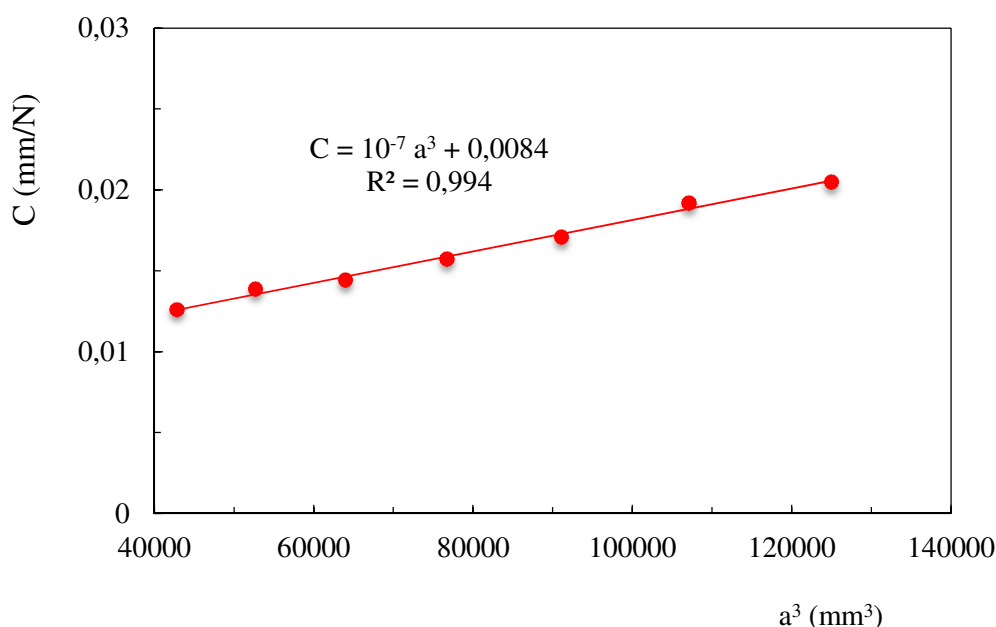


Figura 4.14. Regressão linear para obtenção do fator de calibração da flexibilidade  $m$ .

Nas figuras 4.15 (a) a 4.15 (c) podem ver-se as curvas,  $G_{II}$  em função do comprimento de fenda  $a$ , para solicitações de carga em Modo II. Os valores de tenacidade foram obtidos pelos métodos DBT e CCM para o compósito de controlo GF/E e para os compósitos de matrizes modificadas GE/ENT0,5 e GF/ENC3. Podem observar-se comportamentos similares na evolução das curvas  $G_{II}$  versus  $a$ . A Tenacidade à Fratura Interlaminar aumenta com o comprimento de fenda até estabilizar num patamar de valores de  $G_{II}$ . Além disso, verifica-se que os valores de  $G_{II}$  são muito próximos independentemente do método de cálculo usado para todos os comprimentos de fenda. À semelhança dos resultados obtidos em Modo I de solicitação também em Modo II se observam curvas-R muito pronunciadas. Dada a ausência de “fibre bridging”, o efeito de curva-R pode dever-se à formação de zonas de processo apreciáveis na frente da fenda (micro-fendas, processos inelásticos). De facto, sabe-se que durante a propagação da fenda em modo de corte como ilustrado na figura 4.15 (d) há a formação de uma extensa zona de processo de fratura (FPZ) na frente da ponta da fenda. Esta FPZ afeta os valores de tenacidade medidos devido às quantidades de energia dissipada. Além

disso, é visível o efeito positivo da modificação da matriz epoxídica com nanotubos de carbono e nano-argila sobre a IFT em Modo II de solicitação.

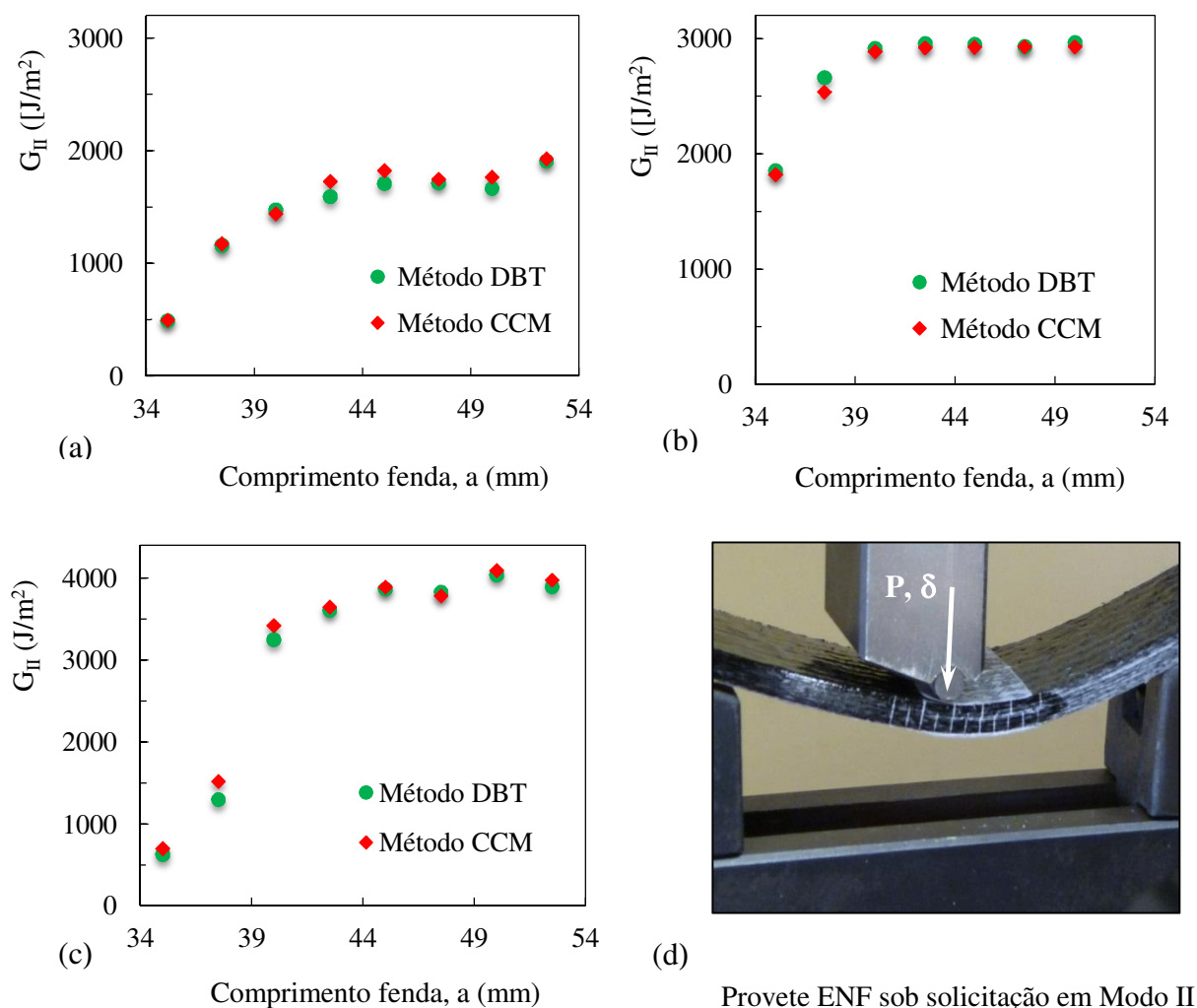


Figura 4.15. IFT versus comprimento de fenda para os compósitos: (a) GF/E; (b) GF/ENT0,5; (c) GF/ENC3; (d) provete ENF sob solicitação.

Nas figuras 4.16 (a) e 4.16 (b) são comparadas as tenacidades à fratura em Modo II obtidas pelo método CCM (método da calibração da flexibilidade) para as cinco formulações de compósitos. A taxa de libertação de energia de deformação tende para valores estabilizados para comprimentos de fenda maiores do que 40 mm. O valor médio de  $G_{II}$  nesta zona foi assumido como  $G_{IIC}$ . A análise da figura 4.16 (a) confirma uma melhoria significativa da

Tenacidade à Fratura Interlaminar resultante da dispersão de nano-argila OMMT na resina epoxídica, registrando-se o maior aumento para o compósito GF/ENC3. A dispersão de nanotubos de carbono na matriz, também resultou no aumento da IFT em especial para o compósito de matriz modificada com a fração em peso de 0,5% de MWCNT.

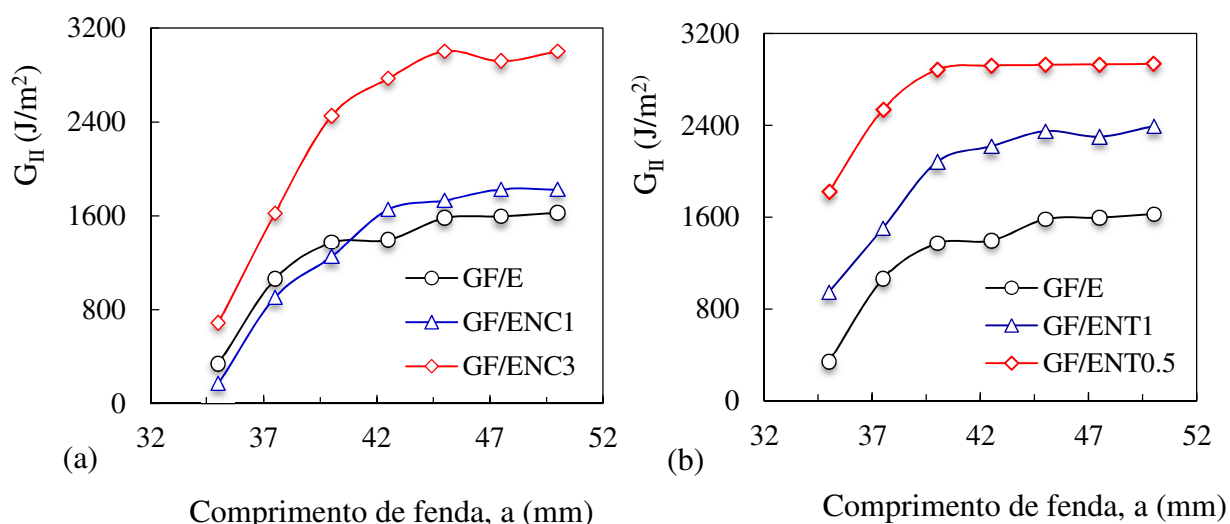


Figura 4.16. Comparação da Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo II de solicitação, obtida pelo método CCM para matriz modificada com: (a) nano- argila; (b) MWCNT.

As tenacidades  $G_{II}$  foram calculadas usando os métodos DBT e CCM para as cinco formulações de compósitos e para cada uma das formulações foram testados um número mínimo de três provetes. Como referido os valores de  $G_{II}$  tendem a estabilizar para comprimentos de fenda mais longos. O valor médio de  $G_{II}$  na região estabilizada foi assumido como sendo o valor crítico de taxa de libertação de energia  $G_{IIC}$ .

Na tabela 4.6. e figura 4.17 são resumidos os valores médios da Tenacidade à Fratura Interlaminar,  $G_{IIC}$  e respetivos desvios padrão. Da observação e respetiva análise de resultados verifica-se o efeito positivo da modificação da matriz com pequenas frações em peso de nanopartículas. Para todas as formulações da matriz se registaram aumentos de tenacidade em Modo II. O efeito da modificação da matriz com nano-argila resultou num aumento máximo de aproximadamente 55% para uma fração em peso de 3% de nano-argila OMMT.

Tabela 4.6. Valores médios de IFT em Modo II de solicitação

Compósito	$G_{IIC}$ (J/m <sup>2</sup> )	Desvio padrão (J/m <sup>2</sup> )	Variação (%)
GF/E	1960,1	223,9	-
GF/ENC1	2110,4	69,3	7,7
GF/ENC3	3034,7	238,4	54,8
GE/ENT0,5	3203,3	262,2	63,4
GF/ENT1	2630,7	264,3	34,2

A modificação da matriz com nanotubos de carbono também resultou numa melhoria significativa da Tenacidade à Fratura Interlaminar registando-se um aumento de cerca de 63% com uma fração em peso de 0,5% de MWCNT.

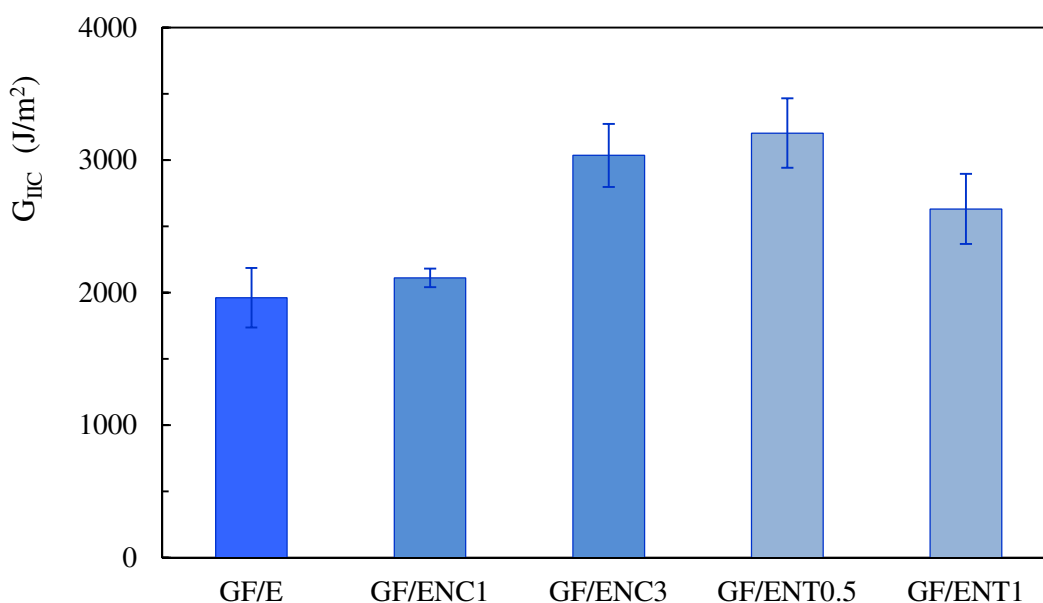


Figura 4.17. Efeitos da modificação da matriz com nanopartículas na IFT em Modo II.

As morfologias das superfícies de fratura dos provetes ENF foram observadas usando o microscópio eletrónico de varrimento. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 10 kV. Nas figuras 4.18 (a), 4.18 (b) e 4.18 (c) podem ver-se imagens SEM de amostras ENF com falha

em Modo II de solicitação para os compósitos de controlo (GF/E), matriz modificada com uma fração de 3% em peso de nano-argila (GF/ENC3) e matriz modificada com 0,5% em peso de nanotubos de carbono (GE/ENT0,5), respetivamente.

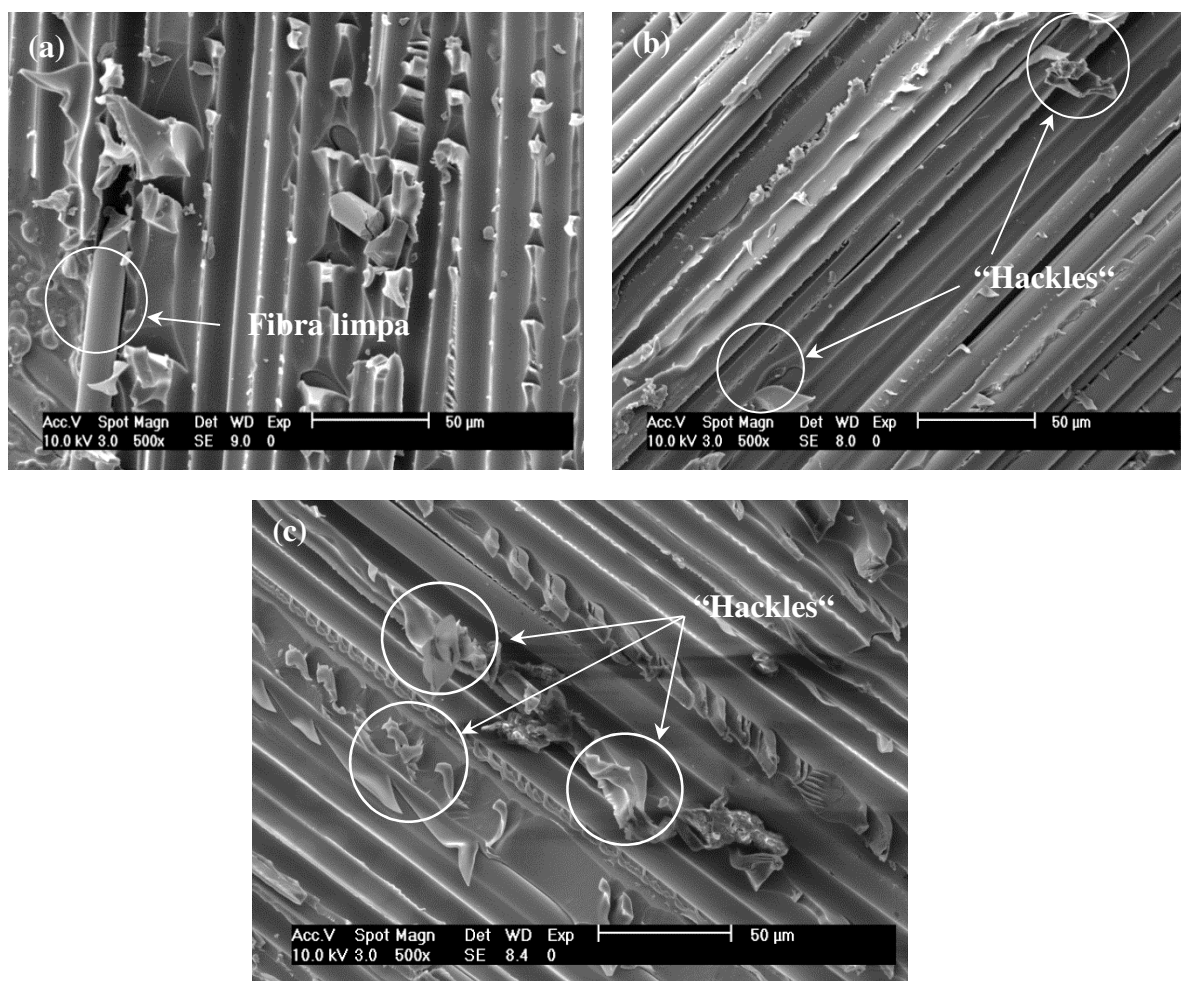


Figura 4.18. Imagens SEM das superfícies de fratura com falha em Modo II de solicitação para os compósitos: (a) GF/E; (b) GF/ENC3 e (c) GE/ENT0,5.

Na figura 4.18 (a) pode ver-se um processo típico de fratura frágil, com fraca adesão na interface fibra/matriz (fibra limpa) e com pequenas deformações de corte. Além disso, nas figuras 4.18 (b) e 4.18 (c) podem ainda ver-se as superfícies de fratura dos compósitos de matriz modificada com nano-argila e nanotubos de carbono, respetivamente. De acordo com Wetzel *et al.* (2006), dois mecanismos de tenacificação dominantes são relacionados com os



provetes ENF em Modo II de solicitação: micro-fendas e penugens (“hackles”). Ambos os mecanismos estão relacionados com os modos de falha da matriz modificada em microescala. Ao contrário dos provetes DCB que em Modo I de solicitação, exibem um crescimento de fenda contínua ao longo da interface fibra/matriz, os provetes ENF em Modo II de solicitação apresentam um crescimento de fenda descontínua por coalescência de microfendas, levando ao desenvolvimento de penugens (“hackles”) na superfície de fratura.

Segundo Seyhan *et al.* (2008), para solicitações de carga em Modo II o mecanismo relacionado com o desenvolvimento de pontes de fibras “fiber bridging” é menos importante do que em Modo I. No entanto, é postulado que para solicitações em Modo II a presença de feixes de nanopartículas na matriz (nano-argila, MWCNT), podem funcionar como enchimentos rígidos que interferem com a fenda, impedindo ou retardando a expansão de micro-fendas na zona da interface da matriz rica em nanopartículas.

Os compósitos de resina modificada com nanopartículas apresentam mais penugens relacionadas com deformações de corte (falha da resina por cedência) do que os compósitos de resina pura. Esta observação confirma os valores mais elevados observados para  $G_{IIc}$  nos compósitos de matriz modificada com frações em peso de 3% de nano-argila e 0,5% de MWCNT. A dispersão de nanopartículas na matriz é conhecida por melhorar a tenacidade à fratura dos compósitos. Então pelo exposto, os mecanismos de tenacificação resultantes da presença da nano-argila e MWCNT na matriz epoxídica podem ser relacionados com os aumentos de tenacidade observados.

#### ***4.5. Fratura Interlaminar com solicitação de carga em Modo Misto I/II***

Os ensaios de Fratura Interlaminar em Modo Misto I/II foram realizados utilizando provetes MMB de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.5.2.4. Nas figuras 4.19 (a) e 4.19 (b) são mostrados exemplares das curvas da carga versus o deslocamento, representativas das cinco formulações de compósitos, para uma relação de modos de solicitação  $G_{II}/G=30\%$ . Na figura 4.19 (a) podem ver-se os efeitos da modificação da matriz epoxídica com frações em peso de 1% e 3% de nano-argila OMMT. Na figura 4.19 (b) representam-se os efeitos da modificação da matriz com frações em peso de 0,5% e 1% de nanotubos de carbono. À semelhança das curvas da carga versus o deslocamento de abertura de fenda obtidas para os ensaios em Modos puros I e II com provetes DCB e ENF, tanto os compósitos reforçados com

nano-argila como os compósitos reforçados com nanotubos de carbono apresentam cargas de falha interlaminar mais elevadas, indicando possíveis benefícios em termos de IFT em Modo Misto I/II. Além disso, a observação das curvas carga versus deslocamento representadas nas figuras 4.19 (a) e 4.19 (b) permite ainda constatar que a carga não diminui para algumas fases da propagação da fenda. Tal pode dever-se à formação de zonas ricas em resina modificada com nanopartículas e/ou à formação de zonas de processo (FPZ) na frente da fenda.

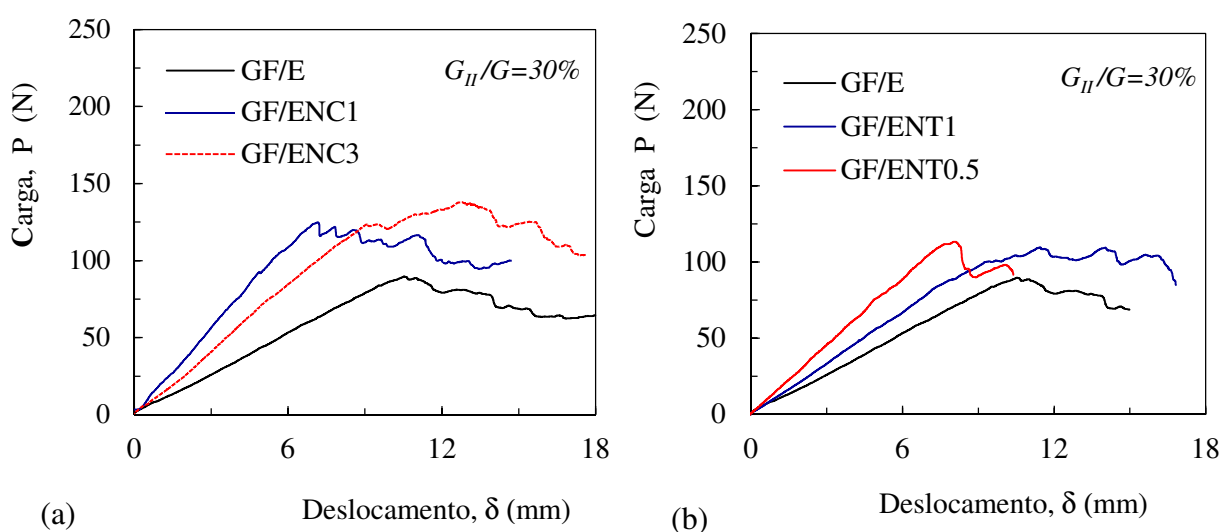


Figura 4.19. Efeitos sobre as curvas carga versus deslocamento, resultantes da modificação da matriz com: (a) nano-argila, OMMT; (b) nanotubos de carbono, MWCNT.

Nas figuras 4.20 (a) e 4.20 (b) podem ver-se exemplares das curvas, carga versus deslocamento de abertura de fenda, obtidas para os compósitos GF/ENC3 e GE/ENT0,5 com rácios de sollicitação  $G_{II}/G$ , iguais a 16%, 30% e 44%. Em geral, a monitorização da evolução do crescimento da fenda para as diferentes formulações de compósitos permitiu observar um crescimento relativamente pouco estável para os três rácios  $G_{II}/G$  considerados. A instabilidade referida foi mais visível nos compósitos nano-modificados com argila e aumentou com a fração mássica dispersa na matriz. Além disso, observou-se ainda a partir da monitorização da propagação da fenda que em determinadas fases do seu crescimento, ocorreu a formação de uma segunda delaminação, como exemplifica a figura 4.21.

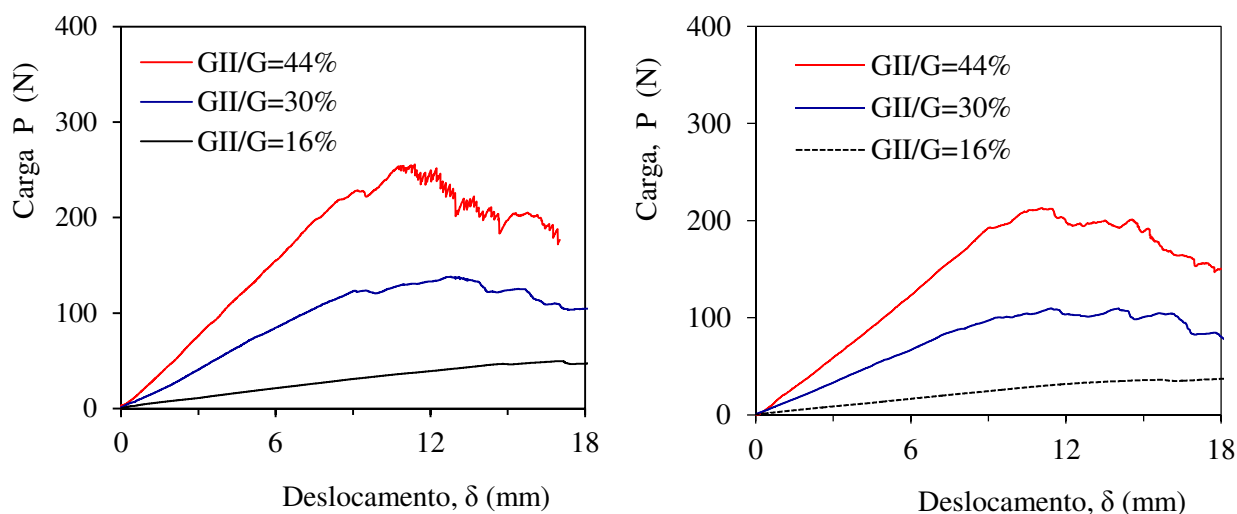


Figura 4.20. Efeito da relação de Modos de sollicitação nas curvas carga versus deslocamento, para os compósitos: (a) GF/ENC3; (b) GE/ENT0,5.

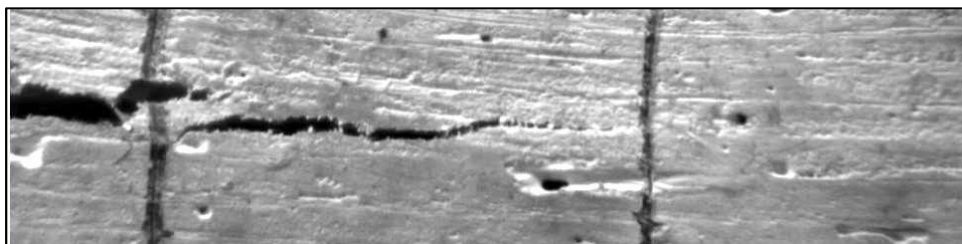


Figura 4.21. Imagem da evolução do crescimento da fenda para o compósito, GF/ENC1.

A Tenacidade à Fratura em Modo Misto I/II em termos das componentes de energia de Fratura Interlaminar  $G_I$  e  $G_{II}$  foram calculadas usando as equações (3.13) e (3.14), de acordo com a norma ASTM D 6671M. As equações referidas preveem correções de comprimento de fenda para a rotação do laminado na frente de fenda. No cálculo da taxa crítica de libertação de energia total  $G_C$ , foi considerado o critério 5/M para todos os provetes e para todas as formulações de compósitos. Nas figuras 4.22 (a) e 4.22 (b) podem ver-se exemplares da aplicação do critério 5/M aos compósitos GF/E e GF/ENT1 para os rácios,  $G_{II}/G$  iguais a 16% e 44%, respetivamente.

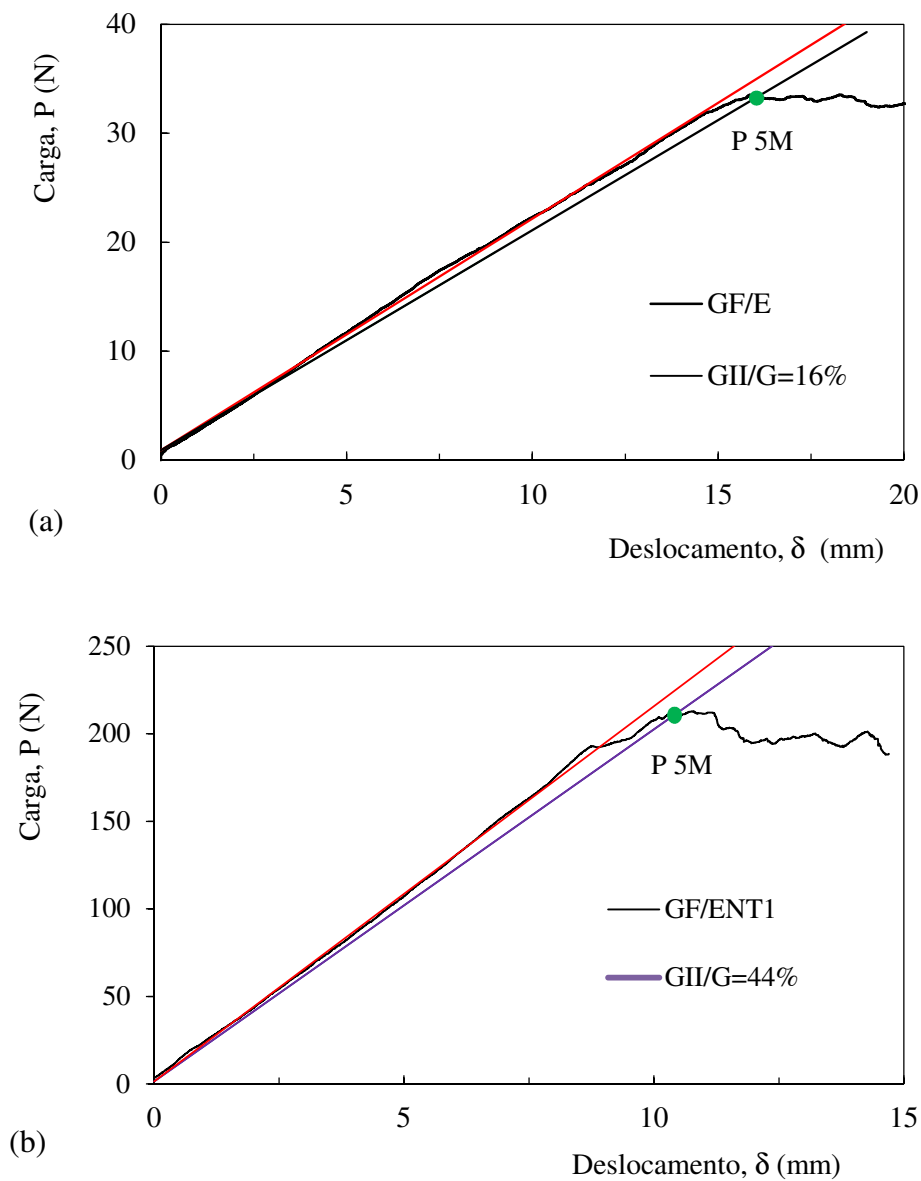


Figura 4.22. Cálculo dos pontos 5/M para os compósitos: (a) GF/E; (b) GF/ENT1.

Na tabela 4.7 são resumidos os valores médios da taxa crítica de liberação de energia  $G_C$  obtidos com os ensaios de pelo menos três provetes para Modos puros, Modo Misto I/II, e respectivos desvios padrão para os compósitos nano-reforçados GF/E e GF/ENT1. A análise dos resultados mostra que a taxa crítica de liberação de energia total  $G_C$ , aumenta significativamente com o aumento da componente de Modo II (componente de corte). Foram

registados aumentos da ordem dos 28% e 33% para os compósitos GF/E e GF/ENT1 respetivamente, quando o rácio  $G_{II}/G$ , aumenta de 0% para 44%.

Tabela 4.7. Valores médios da taxa crítica de libertação de energia  $G_C$ .

GF/E				
Ensaio	c (mm)	$G_{II}/G$ (%)	$G_c$ (J/m <sup>2</sup> )	Desvio padrão (J/m <sup>2</sup> )
DCB	-	0	1104,2	4,75
MMB	137	16	1204,3	74,7
MMB	67	30	1222,9	118,1
MMB	47	44	1410,8	81,2
ENF	-	100	1960,1	121,5
GF/ENT1				
DCB	-	0	1289,0	11,9
MMB	137	16	1490,1	185,2
MMB	67	30	1591,7	49,7
MMB	47	44	1719,3	175,3
ENF	-	100	3034,7	238,4

Nas figuras 4.23 (a) a 4.23 (b) são representadas as curvas-R de valores médios da taxa crítica de libertação de energia ( $G_C = G_I + G_{II}$ ) em função do comprimento de fenda  $a$ , para solicitações em Modo Misto I/II. A análise das figuras permite observar comportamentos similares na evolução das curvas  $G_C$  versus  $a$ . À semelhança do observado nos ensaios com provetes DCB e ENF, a iniciação deu-se sob carga crescente, confirmando assim os efeitos de curva-R observados para os Modos puros I e II. A IFT em Modo Misto aumenta com o comprimento de fenda até estabilizar num patamar de valores de  $G_C$ . Além disso, para todas as

formulações da matriz e rácios  $G_{II}/G$  aqui estudados, registam-se importantes aumentos de tenacidade em Modo Misto I/II. Na figura 4.23 (a) pode ver-se um exemplar do efeito da modificação da matriz com nano-argila nas curvas-R para uma relação  $G_{II}/G=30\%$ , verificando-se um aumento em  $G_C$  de 45% para uma fração em peso de 3% de nano-argila. A análise da figura 4.23 (b) também mostra os efeitos positivos resultantes da modificação da matriz com nanotubos de carbono. Foi observado um aumento da Tenacidade à Fratura de aproximadamente 25% com uma fração em peso de 0,5% de MWCNT.

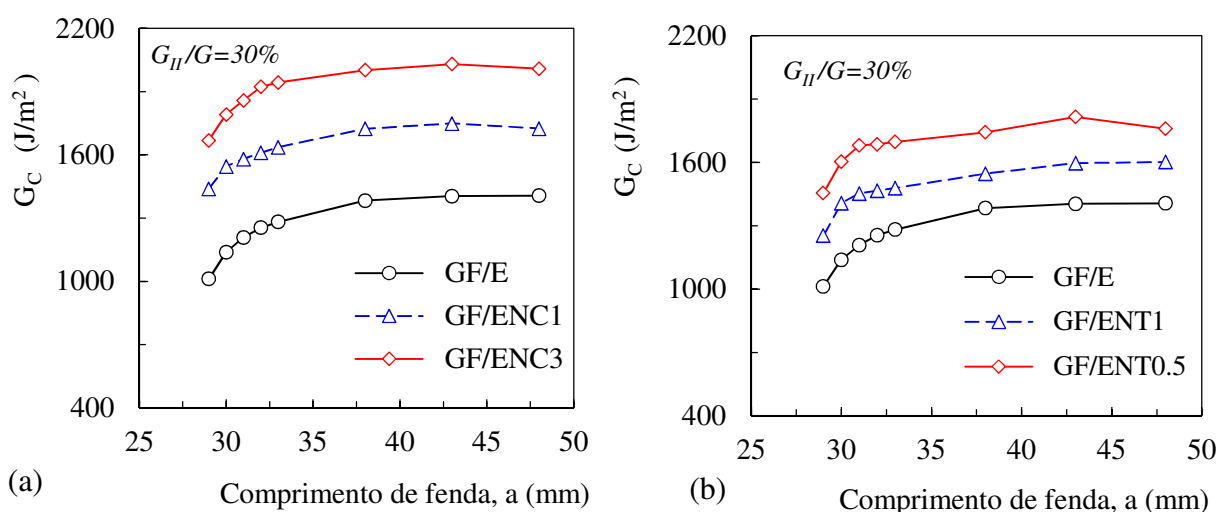


Figura 4.23. Efeitos da modificação da matriz nas curvas-R em Modo Misto I/II:

(a) nano-argila, OMMT; (b) nanotubos de carbono, MWCNT.

As figuras 4.24 (a) e 4.24 (b) mostram os efeitos da proporção da componente de Modo II (componente de corte) nas curvas-R para exemplares dos compósitos de matriz modificada com frações em peso de 3% de nano-argila (GF/ENC3) e 0,5% de nanotubos de carbono (GF/ENT0,5). A observação e análise de resultados mostraram um aumento significativo da energia de fratura interlaminar  $G_C$ , com o aumento da proporção de Modo II. As taxas críticas de libertação de energia  $G_c$  aumentam aproximadamente de 19% e 25% para os compósitos GF/ENC3 e GF/ENT0,5 respetivamente, quando  $G_{II}/G$  aumenta de 16% para 44%. Além disso, a Fratura Interlaminar em Modo Misto I/II é controlada pela componente de Modo I.

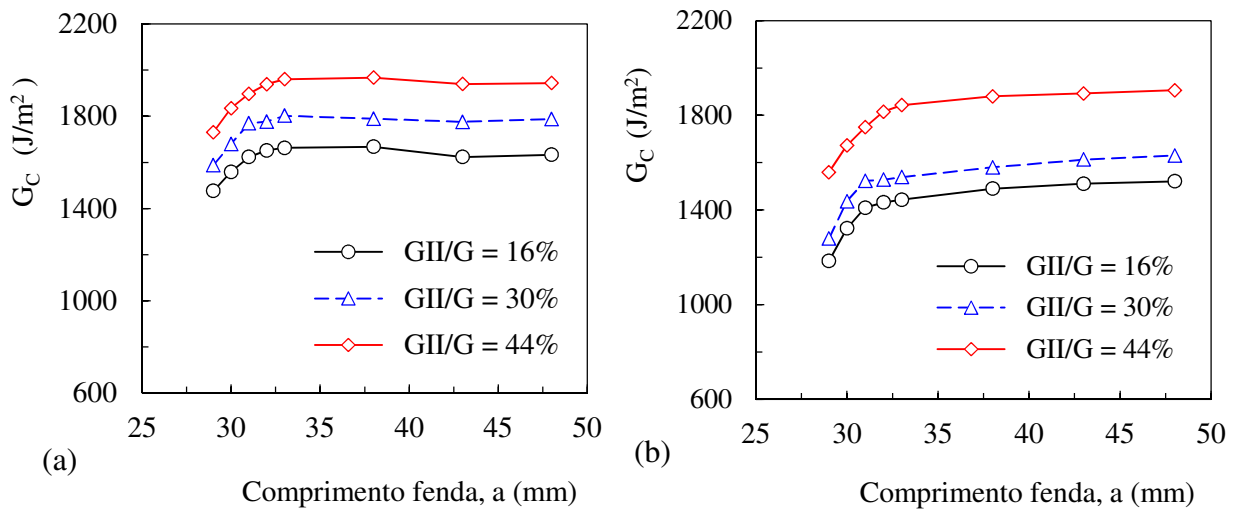


Figura 4.24. Efeitos da proporção de Modo II, nas curvas-R dos compósitos:  
(a) GF/ENC3; (b) GE/ENT0,5.

Na figura 4.25 são resumidos e comparados os valores médios  $G_C$  e respectivos intervalos de dispersão para as cinco formulações da matriz e rácios  $G_{II}/G$ , iguais a 16%, 30% e 44%.

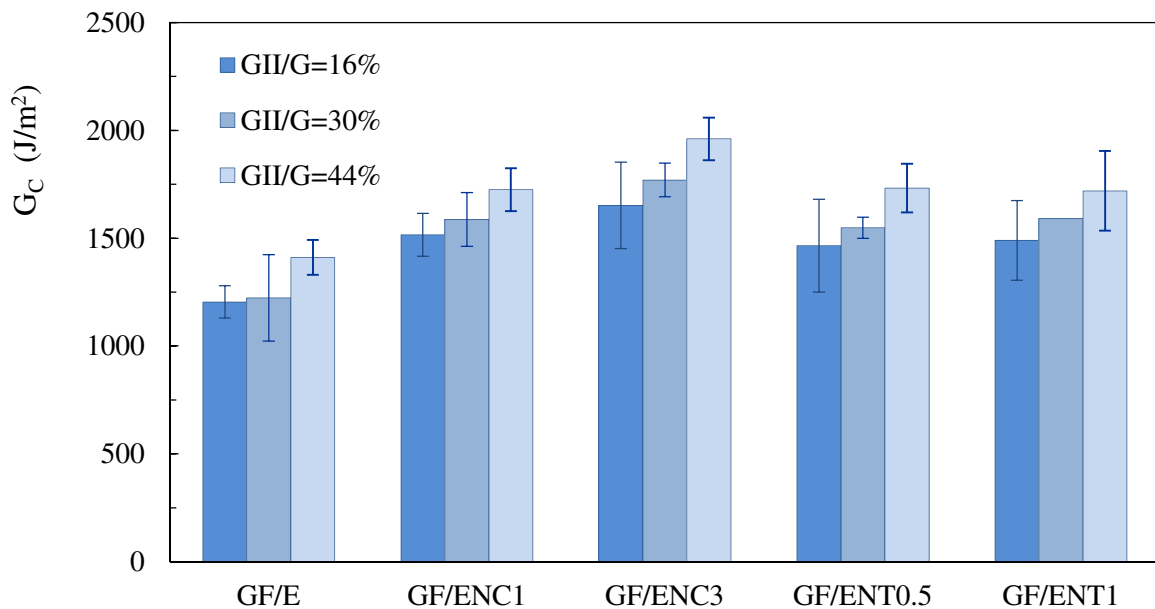


Figura 4.25. Comparação dos valores médios e intervalos de dispersão de  $G_C$  em Modo Misto I/II para as cinco formulações de compósitos.

A análise de resultados confirma a melhoria da tenacidade em Modo Misto I/II, resultante da modificação da matriz com nanopartículas para todas as formulações da matriz. Por outro lado, também se confirma o aumento de IFT em Modo Misto, quando a fração de solicitação em Modo II aumenta. À semelhança do Modo I de solicitação, a dispersão de nano-argila na resina epoxídica resultou em aumentos mais significativos de IFT, enquanto a dispersão dos MWCNT produziu aumentos mais moderados. É de salientar ainda o facto da tendência dos efeitos positivos da modificação da matriz com MWCNT na IFT, diminuírem com o aumento da sua fração em peso. Esta tendência também verificada para os Modos puros, reforça a ideia das dificuldades experimentadas na dispersão de maiores quantidades de MWCNT na matriz epoxídica, resultando na formação de aglomerados que reduzem a deformação plástica da matriz e assim a IFT em Modo Misto I/II.

As Figuras 4.26 (a) e 4.26 (b) resumem os efeitos da modificação da matriz epoxídica com nanopartículas e da proporção de Modo II na IFT em Modo Misto I/II. Além disso, as figuras 4.27 (a) e 4.27 (b) resumem os efeitos da proporção de Modo II, na energia de fratura, para as cinco formulações de compósitos.

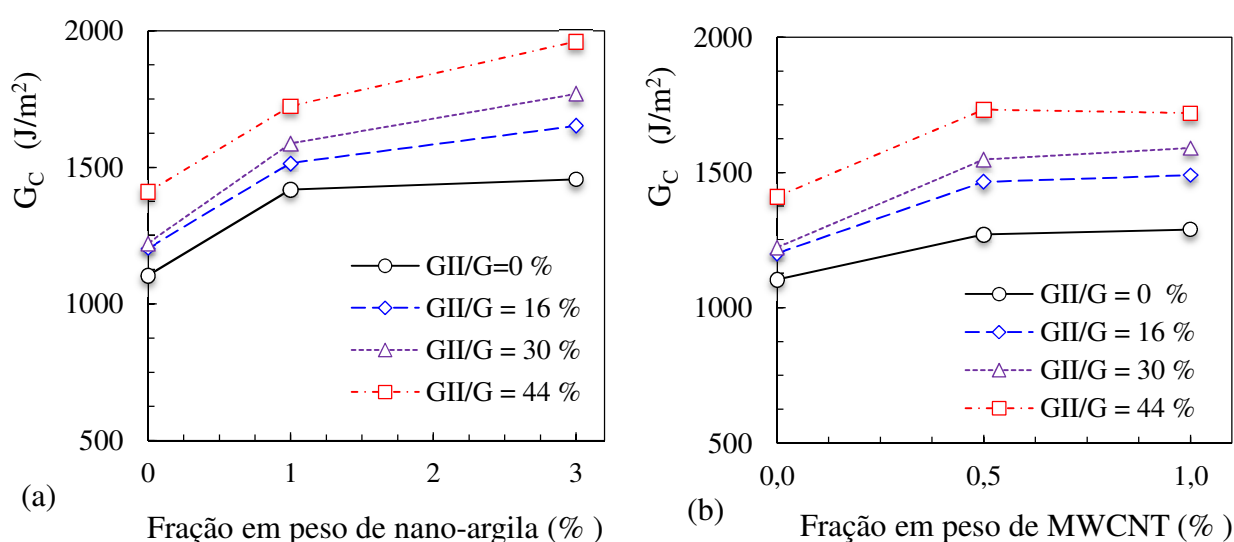


Figura 4.26. Efeitos da modificação da matriz e da proporção de Modos na Tenacidade à Fratura Interlaminar: (a) nano-argila, (b) nanotubos de carbono.



Os valores experimentais médios dos ensaios MMB, DCB (secção 4.2) e ENF (secção 4.4) são apresentados sob a forma de taxa crítica de libertação de energia  $G_c$  versus  $G_{II}/G$ . A análise de resultados confirma mais uma vez os efeitos positivos resultantes da modificação da matriz com nanopartículas para todas as formulações de compósitos independentemente do Modo de solicitação (Modo I, Modo II ou Modo Misto I/II). Em geral, o critério energético de fratura linear,  $G_c = G_{Ic} + (G_{IIc} - G_{Ic}) G_{II}/G$  (eq.4.2 com  $m=1$ ), ajustou-se bem aos resultados experimentais, sendo os coeficientes de correlação superiores a 0,98. Pode ver-se ainda, que a Tenacidade à Fratura Interlaminar total aumenta de forma aproximadamente linear com o aumento da componente de Modo II.

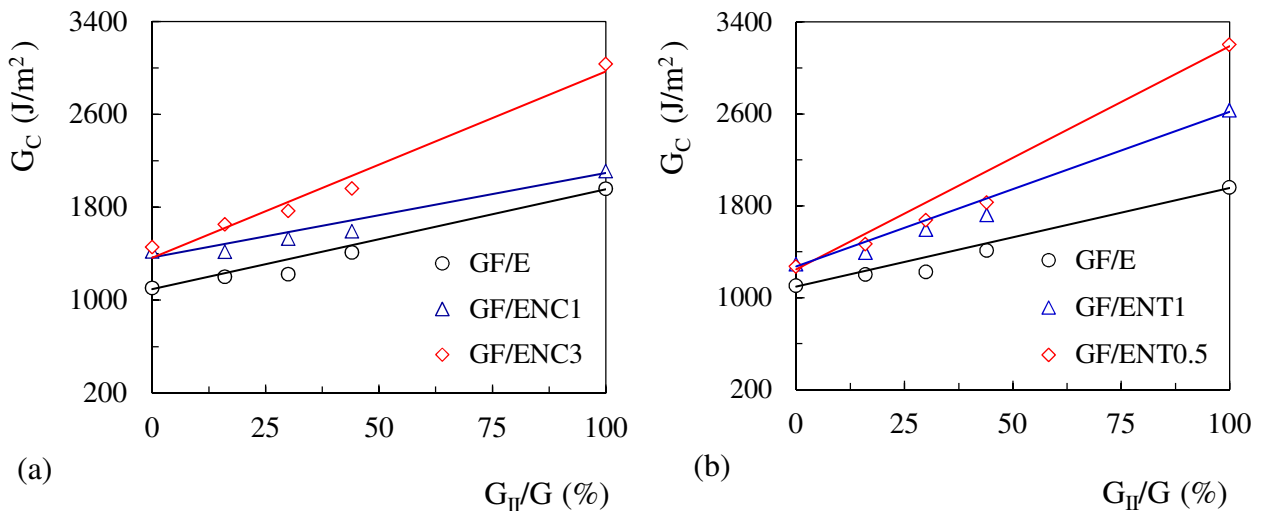


Figura 4.27. Tenacidade Fratura Interlaminar,  $G_c$  versus proporção de Modo II,  $G_{II}/G$ , para compósitos de matriz modificada com: (a) nano-argila; (b) nanotubos de carbono.

As figuras 4.28 (a) e 4.28 (b) mostram a relação entre os valores da Tenacidade à Fratura em Modo I e Modo II para solicitações com carregamentos simples e combinado, para as cinco configurações de compósitos. Os valores experimentais médios de energia de fratura obtidos nos ensaios MMB, DCB (secção 4.2) e ENF (secção 4.4) são apresentados sob a forma de gráficos, que representam as taxas críticas de libertação de energia em Modos I e II de solicitação,  $G_I$  versus  $G_{II}$ .

Como critério de falha foi considerado o critério energético de fratura linear expresso pela equação. 4.1. Verificou-se que o critério de falha adotado se ajustou bem aos resultados experimentais, observando-se coeficientes de correlação superiores a 0,99.

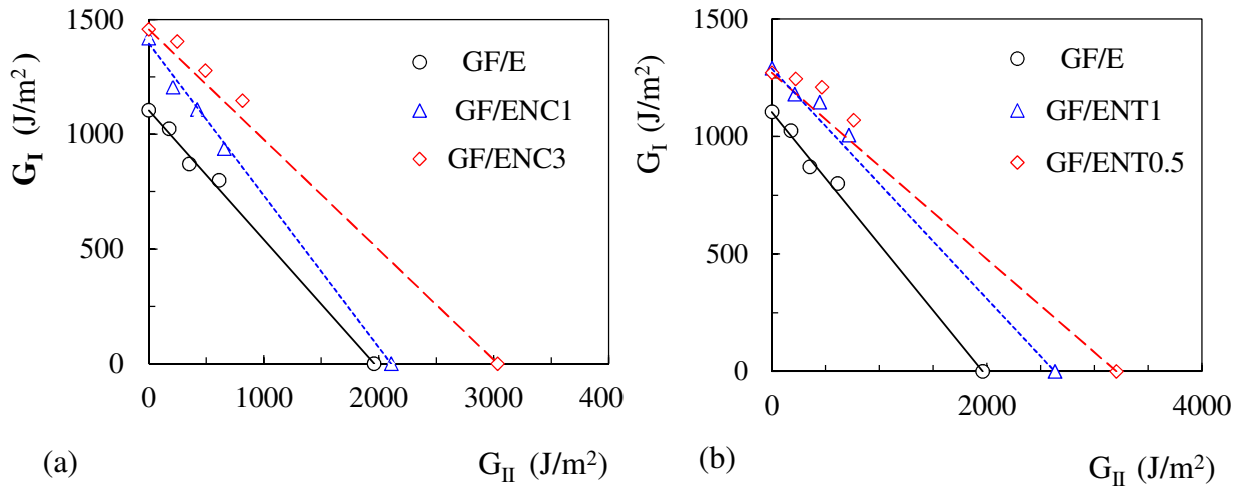


Figura 4.28. Tenacidade à Fratura Interlaminar  $G_I$  versus  $G_{II}$ , para compósitos de matriz modificada com: (a) nano-argila; (b) nanotubos de carbono.

#### 4.6. Conclusões

A Tenacidade à Fratura Interlaminar de compósitos laminados, fibra de vidro/epóxico de matriz modificada com nanopartículas foi caracterizada a partir de solicitações em Modo I, Modo II e Modo Misto I/II. Além disso, foi ainda estudado o efeito do hidro-envelhecimento na IFT em Modo I e na velocidade de crescimento da fenda. As principais conclusões são:

A dispersão de pequenas quantidades de nanopartículas (nano-argila, nanotubos de carbono) na matriz epoxídica promove melhorias significativas na IFT em Modos puros e Modo Misto I/II para todas as relações  $G_{II}/G$  aqui estudadas;

A IFT com solicitações de carga em Modo I foi calculada utilizando os métodos MBT, CC e MCC. Os resultados obtidos pelos três métodos de cálculo são muito próximos revelando-se pouco sensíveis ao método utilizado. Por outro lado, a modificação da matriz epoxídica com nanopartículas resultou em melhorias da IFT dos compósitos, registrando-se aumentos

próximos de 32% e 15% com frações em peso de 3% de nano-argila e 0,5% de MWCNT, respetivamente;

O hidro-envelhecimento dos compósitos de matriz modificada com nano-argila resultou na diminuição da Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo I de solicitação. Assim, o aumento observado de 32% em provetes secos de compósitos modificados com uma fração em peso de 3% e de nano-argila, reduziu para 25% quando envelhecidos em água;

Os resultados de descoesão subcrítica revelaram duas regiões distintas: uma região com sensibilidade relativamente baixa à variação da taxa de libertação da energia,  $G_I$  e uma região altamente sensível a  $G_I$  para valores próximos do limite de adesão;

O envelhecimento promovido pela água, dos compósitos de fibra de vidro com matriz epoxídica modificada com nano-argila reduz a Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo I. Foram observadas diminuições de 10%, 11% e 14% para frações em peso de 0%, 1% e 3% de nano-argila, respetivamente. Além disso, a dispersão da nano-argila na matriz promove uma diminuição significativa da velocidade de crescimento da fenda subcrítica;

A Tenacidade à Fratura Interlaminar com solicitação de carga em Modo II apresenta uma dispersão elevada. Apesar da dispersão, são observados aumentos significativos na IFT dos compósitos, para todas as formulações da matriz. Foram registados valores de aproximadamente 55% e 63% com frações em peso de 3% de nano-argila e 0,5% de MWCNT, respetivamente;

A adição de nanopartículas à matriz dos compósitos, fibra de vidro/epóxico resultou em aumentos substanciais da IFT em Modo Misto, para todas as relações  $G_{II}/G$ . Foram observados aumentos de aproximadamente 45% e 27% para os compósitos GF/ENC3 e GE/ENT0,5 respetivamente, com uma relação  $G_{II}/G=30\%$ . Além disso verificaram-se aumentos de 35% e 33% para os compósitos GF/ENC3 e GF/ENT0,5 respetivamente, quando  $G_{II}/G$  aumentou de 0% para 44%. Os valores experimentais  $G_c$  aumentam aproximadamente de forma linear com a relação  $G_{II}/G$ . O critério energético linear de fratura em Modo Misto apresenta um bom desempenho na reprodução da fratura  $G_I$  versus  $G_{II}$ .

## **CAPÍTULO 5**

### *FADIGA*

*Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais de fadiga resultantes dos efeitos da dispersão de nanopartículas na matriz de compósitos, fibra de vidro/epóxido.*

### 5.1.Introdução

Quando sujeitos a cargas cíclicas, os compósitos laminados reforçados com fibras (GFRP`s) apresentam degradação progressiva no desempenho mecânico e estrutural, como resultado da acumulação de danos. A natureza dos danos por fadiga nos GFRP`s é complexa e é muito diferente da observada nos materiais isotrópicos. Os danos estão estreitamente relacionados com a anisotropia e heterogeneidade que leva à formação de diferentes níveis de tensão, dependendo da sequência de empilhamento e orientação do laminado. Os modos de dano resultantes de cargas cíclicas de fadiga em GFRP`s incluem combinações de descoesão interfacial, fissuração da matriz, delaminação, rotura das fibras, etc.

Estudos realizados em laminados de GFRP`s unidirecionais sob condições de solicitação cíclica tração-tração mostraram um elevado nível de resistência à fadiga antes da falha repentina, Salkind (1972). No entanto, para laminados multidirecionais, a resposta foi completamente diferente. Para esta configuração de laminado a matriz mais solicitada, apresentou combinações de danos na matriz e fibra. O comportamento à fadiga de provetes unidirecionais é influenciado pela rotura frágil de feixes de fibras, enquanto para provetes multidirecionais é fortemente afetado pela deformação ao corte inelástica e pela propagação de fendas na matriz polimérica dúctil, Gamstedt *et al.*, (2002). Philippidis *et al.*, (1999) relacionaram os modos de falha de compósitos laminados reforçados com fibras com a tensão cíclica bem como com a orientação das fibras em relação ao eixo de solicitação da carga. Nos provetes de compósitos com fibras orientadas na direção da solicitação de carga os modos de falha foram controlados pelas fibras e matriz para níveis altos e baixos de tensão cíclica, respetivamente. Em contraste, para provetes com fibras orientadas numa direção diferente da direção de solicitação, o modo de falha foi sempre controlado pela matriz, independentemente do nível de tensão cíclica.

Nos últimos anos diferentes trabalhos de investigação têm procurado aumentar a resistência à fadiga de GFRP`s através da modificação da matriz com nano-argila, (MMT) e nanotubos de carbono, (MWCNT). A adição de nanopartículas à matriz polimérica pode ter um papel positivo na medida em que estas vão interferir com os mecanismos de dano. Se a matriz apresentar um comportamento frágil, a sua resistência à fadiga está mais ligada à fase de iniciação de micro-fendas. Uma vez a fenda iniciada a sua propagação torna-se um processo rápido. No caso de a matriz ser dúctil, há uma maior resistência à propagação de

fendas pelo que a dispersão de nanopartículas na matriz não compromete a resistência à fadiga. Assim, as características da matriz (frágil ou dúctil) e a adesão matriz/nanopartículas determinam o papel das nanopartículas na iniciação de fendas.

Neste estudo foram realizados ensaios estáticos de tração uniaxial e flexão em três pontos de modo a avaliar a resistência estática das cinco formulações de compósitos. Os ensaios foram efetuados de acordo com os procedimentos descritos nas secções 3.2 e 3.3 e os resultados de resistência estática são apresentados e discutidos nas secções referidas. Foram ainda realizados ensaios experimentais de fadiga a amplitude de carga constante com solicitações de tração-tração e de flexão em três pontos, de acordo com os procedimentos descritos nas secções 3.6. Com os ensaios efetuados pretendia-se avaliar o efeito da resina epoxídica modificada com nanopartículas (nano-argila, nanotubos de carbono) no desempenho dos compósitos com diferentes formulações da matriz à fadiga.

Nas secções seguintes vão ser discutidos os resultados experimentais apresentados sob a forma de gama de tensão do ciclo de carga ( $\Delta\sigma$ ) versus número de ciclos até à rotura ( $N_f$ ). A tolerância aos danos por fadiga também é avaliada e discutida com base nos resultados experimentais apresentados sob a forma de razão de fadiga, que é definida como a relação entre a gama de tensão e a correspondente resistência estática ( $\Delta\sigma/\sigma_{ut}$ ), versus o número de ciclos até á rotura ( $N_f$ ). Além disso, os danos por fadiga antes da rotura foram quantificados em termos de flexibilidade normalizada, ( $C/C_0$ ) versus o número de ciclos ( $N$ ). A temperatura foi controlada de modo a avaliar uma possível degradação da matriz epoxídica modificada com nanopartículas, devido ao aumento da temperatura.

## ***5.2.Fadiga com solicitações de carga de tração***

De acordo com o referenciado na secção 3.6 os ensaios de fadiga para cargas cíclicas de tração-tração foram realizados em amplitude de carga constante com razão de tensões  $R=0,05$  e frequência de 8 Hz. Os provetes foram ensaiados com valores de tensão compreendidos entre 40% e 70% dos valores máximos de resistência à tração.

Na tabela 5.1 são resumidos os resultados dos ensaios de fadiga para as cinco formulações dos compósitos em estudo.

Tabela 5.1. Resultados obtidos nos ensaios de fadiga com solicitações de carga em tração.

Provete	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\Delta\sigma/\sigma_{ut}$	$N_f$
GF/E - 01	189,6	0,57	5316
GF/E - 02	189,5	0,57	6589
GF/E - 03	173,8	0,52	17038
GF/E - 04	142,2	0,43	224145
GF/E - 05	157,9	0,48	37539
GF/E - 06	126,4	0,38	1001192
GF/E - 07	151,6	0,46	81957
GF/E - 08	132,7	0,40	913158
GF/E - 09	142,2	0,43	320586
GF/E - 10	151,6	0,46	175968
GF/ENC1-01	163,2	0,51	17215
GF/ENC1-02	136,1	0,42	444608
GF/ENC1-03	122,4	0,38	1108016
GF/ENC1-04	130,6	0,41	780793
GF/ENC1-05	130,6	0,41	569280
GF/ENC1-06	149,6	0,47	130063
GF/ENC1-07	149,6	0,47	311071
GF/ENC1-08	163,2	0,51	65669
GF/ENC3 - 01	145,6	0,48	65816
GF/ENC3 - 02	145,6	0,48	62305
GF/ENC3 - 03	133,4	0,44	402780
GF/ENC3 - 04	121,3	0,40	934335
GF/ENC3 - 05	121,3	0,40	1500659
GF/ENC3 - 06	133,4	0,44	346611
GF/ENC3 - 07	157,7	0,52	85352
GF/ENC3 - 08	157,7	0,52	70576
GF/ENC3 - 09	169,8	0,55	8896
GF/ENC3 - 10	169,8	0,56	31997

Tabela 5.1. Continuação.

Provete	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\Delta\sigma/\sigma_{ut}$	$N_f$
GF/ENT0,5 - 01	170,3	0,53	17607
GF/ENT0,5 - 02	156,1	0,49	65328
GF/ENT0,5 - 03	170,3	0,53	26766
GF/ENT0,5 - 04	142,0	0,45	210950
GF/ENT0,5 - 05	127,8	0,40	1011519
GF/ENT0,5 - 06	136,3	0,43	409920
GF/ENT0,5 - 07	141,9	0,45	285966
GF/ENT0,5 - 08	147,6	0,46	170889
GF/ENT0,5 - 09	147,6	0,46	214410
GF/ENT0,5 - 10	156,1	0,49	120791
GF/ENT0,5 - 11	167,5	0,53	64582
GF/ENT1- 01	170,9	0,55	10761
GF/ENT1- 03	156,6	0,50	19717
GF/ENT1- 04	142,4	0,46	114812
GF/ENT1- 05	128,2	0,41	399370
GF/ENT1- 07	128,2	0,41	399783
GF/ENT1- 08	136,7	0,44	317397
GF/ENT1- 09	136,7	0,45	370327
GF/ENT1- 10	142,4	0,46	169382
GF/ENT1- 11	150,9	0,49	147786
GF/ENT1- 12	170,9	0,55	20815

Nas figuras 5.1 (a) e 5.1 (b) podem ver-se os efeitos da modificação da matriz epoxídica com frações em peso de 1% e 3% de nano-argila e 0,5% e 1% de nanotubos de carbono, sobre a



resistência à fadiga. Da observação e análise de resultados verifica-se que tanto os compósitos de matriz modificada com nano-argila como os compósitos de matriz modificada com nanotubos de carbono apresentam curvas de resistência à fadiga S-N muito próximas das obtidas para o compósito de controlo. Estes resultados deixam transparecer que a dispersão de nanopartículas na matriz não afeta significativamente a resistência à fadiga para cargas cíclicas tração-tração. De facto, sabe-se que a resistência mecânica de compósitos reforçados com fibras é essencialmente controlada pelas fibras dispostas na direção de solicitação da carga. Além disso, verifica-se que as diferenças de resistência à fadiga são particularmente insignificantes para os compósitos que incorporam menores frações de nanopartículas independentemente de serem nano-argila ou nanotubos de carbono. No entanto, observa-se que os compósitos, fibra de vidro/epóxido com maiores frações de nanopartículas dispersas na matriz apresentam valores médios de resistência à fadiga ligeiramente inferiores. Com efeito, para os compósitos de matriz modificada com frações de 3% de nano-argila e 1% nanotubos de carbono verificam-se diminuições na resistência à fadiga para  $10^6$  ciclos de aproximadamente 2% e 5%, em relação ao compósito de controlo, respetivamente. Além disso, ainda nas figuras 5.1 (a) e 5.1 (b) podem ver-se valores de resistência à fadiga para  $10^6$  ciclos para o compósito de controlo idênticos aos obtidos para os compósitos de matriz modificada com frações de 1% nano-argila e 0,5% de MWCNT. Foram registados valores de resistência à fadiga de aproximadamente 128,5 MPa e 128 MPa para os compósitos de matriz epoxídica modificada com 1% de nano-argila e 0,5% de nanotubos de carbono, respetivamente.

Aurores como Jen *et al.*, (2005) também relataram uma pequena melhoria na resistência à fadiga de compósitos de matriz modificada com 1% de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ . Por sua vez, Bortz *et al.*, (2011) estudaram o efeito da adição de nanofibras de carbono na resina epoxídica sobre a vida de fadiga com cargas cíclicas de tração-tração. Estes autores relataram aumentos substanciais na vida de fadiga resultantes da dispersão de nanofibras de carbono na matriz para vidas de fadiga de elevado número de ciclos, isto é, para amplitude de tensão mais baixas. Foram registados aumentos de aproximadamente 180% e 365% com a adição de frações mássicas de 0,5% e 1% de nanofibras de carbono, respetivamente, em relação ao material de controlo. Porém, verificaram que para amplitudes de tensão mais elevadas a adição de nanofibras de carbono à matriz não melhorou a resistência à fadiga.

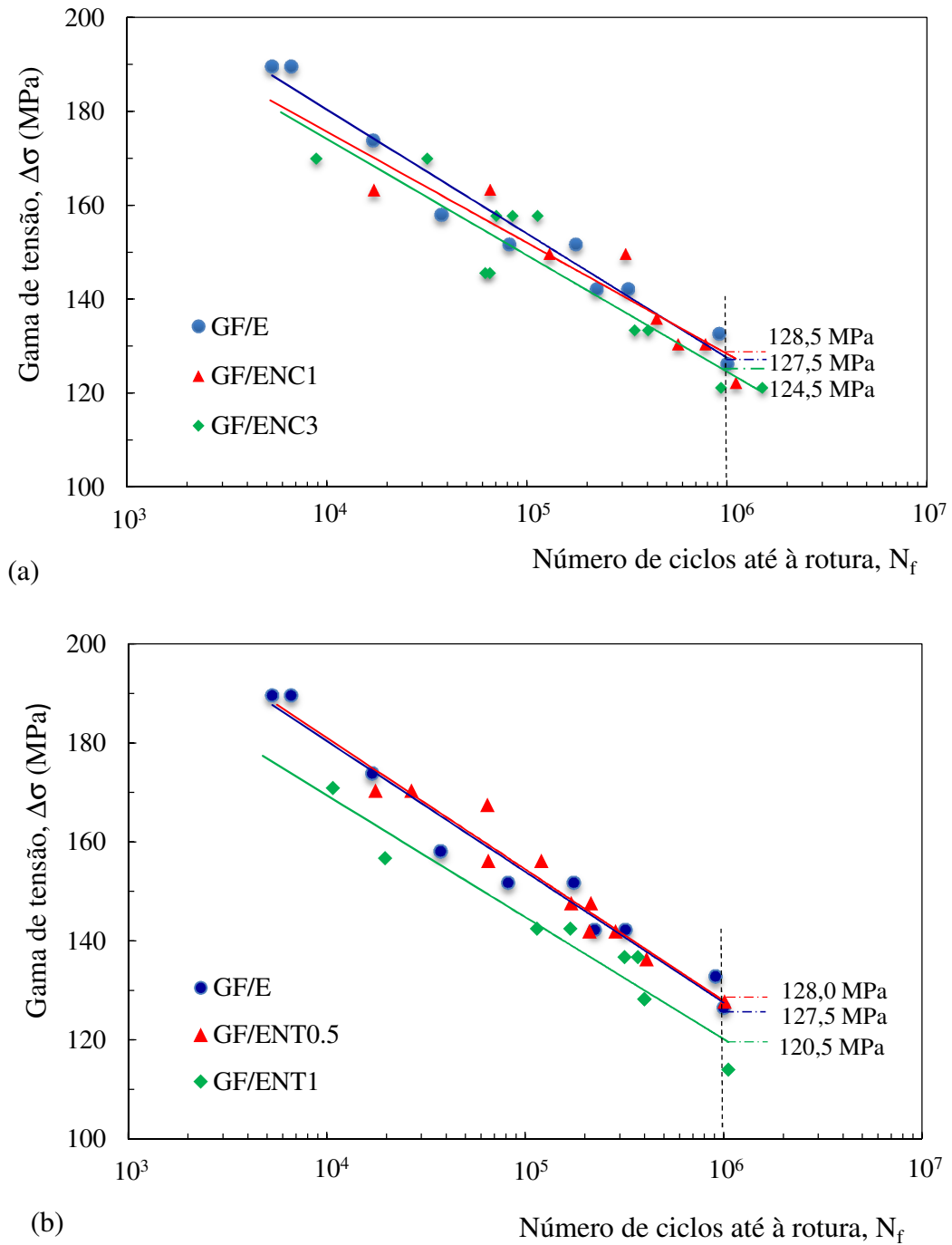


Figura 5.1. Efeito da modificação da matriz com nanopartículas sobre a fadiga dos compósitos solicitados com cargas cíclicas de tração-tração: (a) nano-argila; (b) MWCNT.

A tolerância a danos por fadiga também foi avaliada pela utilização da razão de fadiga, que foi definida como a relação entre a gama de tensão ( $\Delta\sigma$ ) para solicitações de cargas cíclicas

em tração e a correspondente resistência estática à tração ( $\sigma_{ut}$ ). Nas figuras 5.2 (a) e 5.2 (b) podem ver-se os resultados sob a forma de razão de fadiga,  $(\Delta\sigma/\sigma_{ut})$  versus o número de ciclos até à rotura, ( $N_f$ ) para compósitos de matriz modificada com nano-argila e nanotubos de carbono, respetivamente.

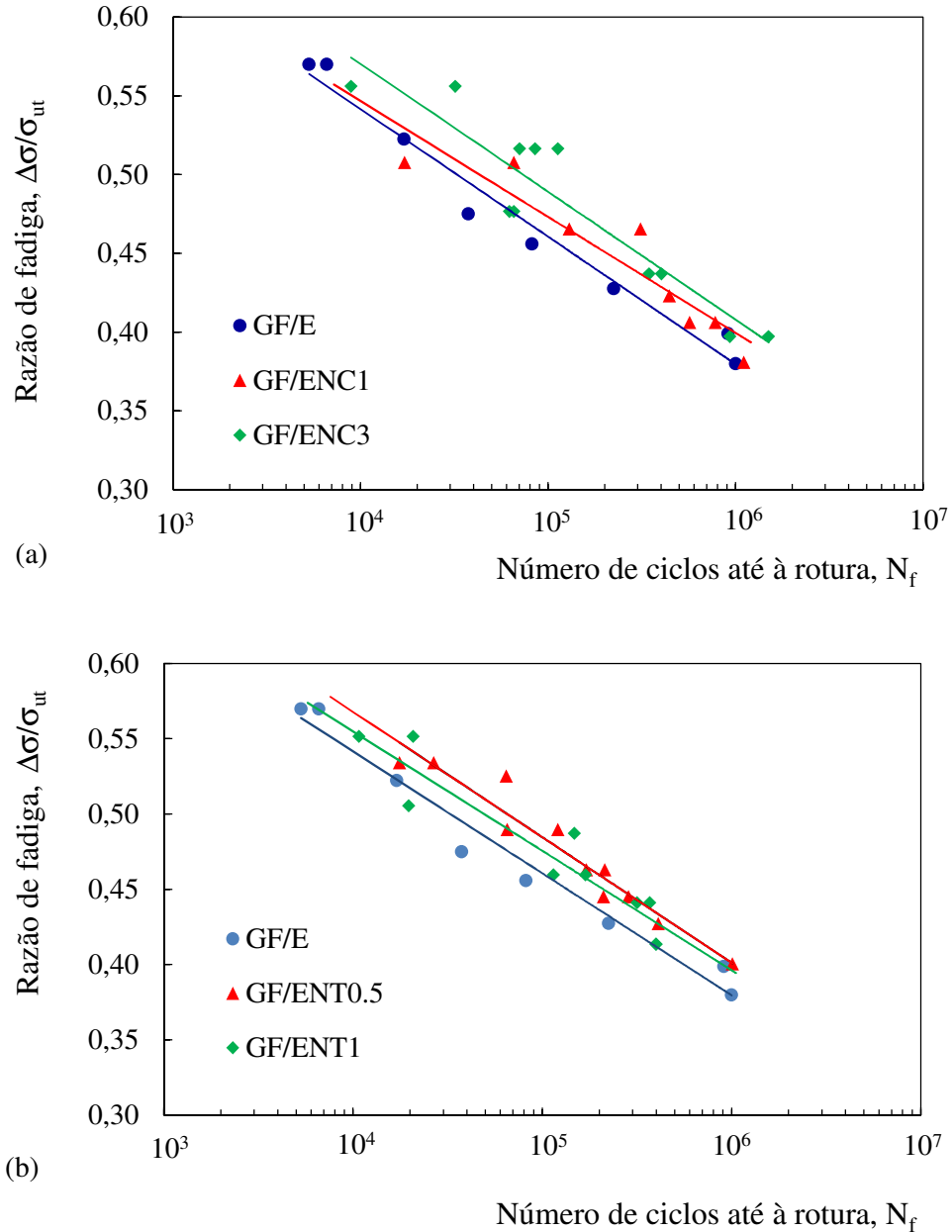


Figura 5.2. Razão de fadiga versus número de ciclos até à rotura com solicitações cíclicas de tração-tração para compósitos de matriz modificada: (a) nano-argila; (b) MWCNT.

Da análise de resultados observa-se que a presença de nano-argila na matriz diminui a sensibilidade dos compósitos aos danos por fadiga e que este efeito aumenta com a fração em peso de nano-argila. Além disso, pode ver-se que o compósito de matriz modificada com uma fração em peso de 0,5% de nanotubos de carbono é o mais tolerante a danos por fadiga. Observa-se ainda, que a tolerância aos danos por fadiga diminui com o aumento da fração de MWCNT dispersos na matriz, efeito este, que pode estar relacionado com a pobre dispersão dos nanotubos de carbono na matriz. No entanto, o compósito de matriz modificada com 1% de MWCNT ainda apresenta uma curva de razão de fadiga versus o número de ciclos mais elevada em relação ao compósito de controlo. Isto significa que, mesmo para frações percentuais mais elevadas de nanotubos de carbono, a formação de aglomerados não prejudica a resistência à fadiga.

Como mencionado na secção 3.6 a temperatura foi controlada de modo a evitar uma possível degradação da matriz epoxídica nano-reforçada, devido ao aumento da temperatura do provete durante os ensaios de fadiga. No decorrer dos ensaios de fadiga os valores de temperatura foram monitorizados e registados no ponto médio da superfície do provete. A figura 5.3 mostra o aumento de temperatura ( $\Delta T$ ) durante o carregamento cíclico para diferentes gamas de tensão em função do número de ciclos de carga (N).

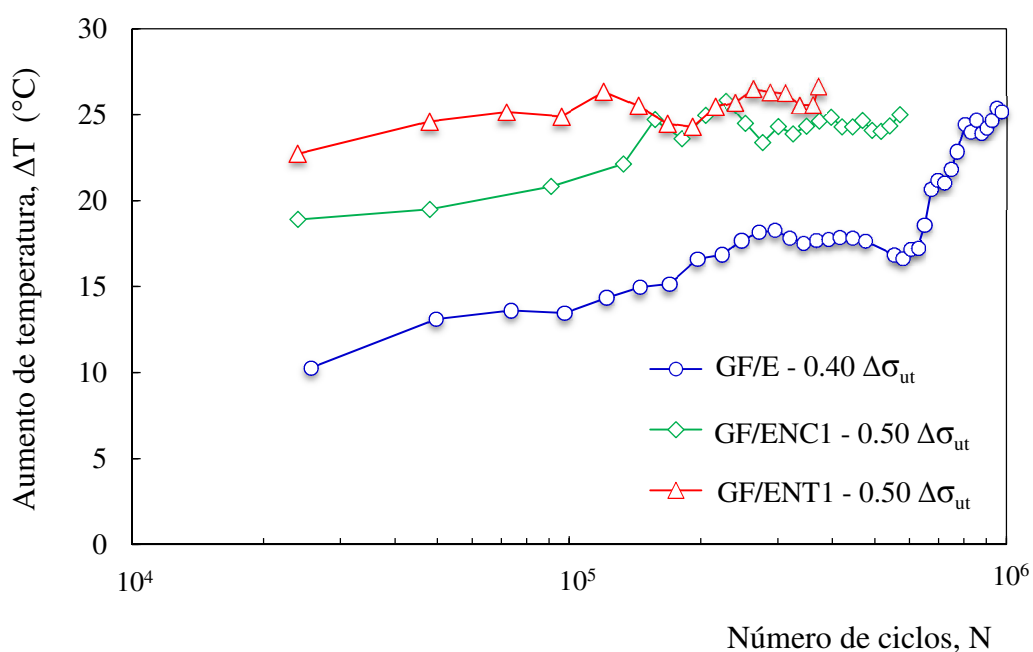


Figura 5.3. Variação da temperatura durante os ensaios de fadiga para solicitações de tração.

Da análise destes resultados constata-se que numa fase inicial, que está relacionada com os primeiros ciclos de fadiga, a temperatura aumenta moderadamente seguindo-se uma fase estável de aumento de temperatura correspondente à maior parte do ensaio. Com a proximidade da rotura final observa-se um acentuado aumento de temperatura. O valor da temperatura estável na fase intermédia é basicamente independente da composição da matriz mas aumenta significativamente com a gama de tensão, mantendo-se sempre abaixo de 50 °C. Por conseguinte, a degradação da matriz por efeito do aumento da temperatura não é provável uma vez que a temperatura máxima é muito inferior à temperatura de transição vítrea da resina epoxídica.

A flexibilidade dos provetes foi avaliada com base nos valores máximos e mínimos de carga e deslocamento, monitorizados e registados durante o decorrer dos ensaios de fadiga. A flexibilidade foi então quantificada de acordo com os procedimentos descritos na secção 3.6, usando a equação 3.20. É importante recordar que para aumentos de flexibilidade precoces e/ou mais elevados estão associados maiores danos por fadiga. A figura 5.4 mostra as curvas típicas da flexibilidade normalizada ( $C/C_0$ ) versus o número de ciclos ( $N$ ) para o compósito de controlo fibra de vidro/epóxico com diferentes gamas de tensão.

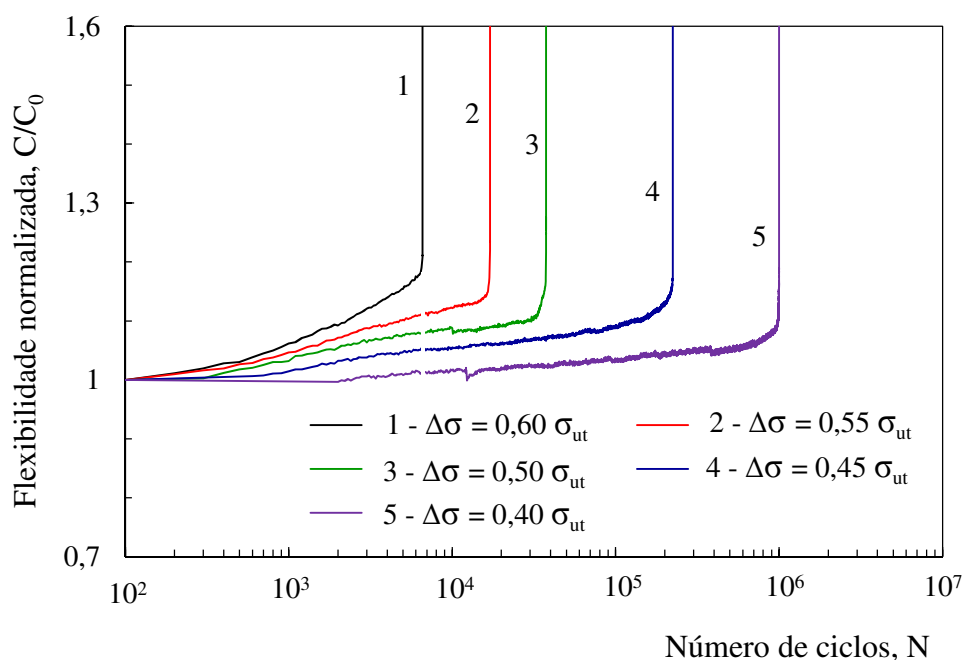


Figura 5.4. Flexibilidade normalizada versus o número de ciclos para o compósito de controlo para diferentes gamas de valores de tensão do ciclo de carga.

Como era esperado, o aumento da gama de tensão promove: o aparecimento mais cedo dos danos por fadiga, maiores taxas de dano e menores vidas de fadiga. Por outro lado, observa-se que os danos por fadiga antes da rotura final, quantificados em termos da flexibilidade normalizada ( $C/C_0$ ), são incrementados com o aumento da gama de tensão.

Os efeitos da modificação da matriz com nanopartículas na flexibilidade normalizada dos compósitos também foram avaliados. A figura 5.5 compara a evolução das curvas de flexibilidade normalizada, ( $C/C_0$ ) versus o número de ciclos de carga ( $N$ ), obtidas para compósitos de matriz modificada com frações de 1% de nano-argila e 1% de MWCNT e o compósito de controlo. Os resultados foram obtidos com ensaios experimentais de provetes utilizando gamas de tensão iguais a 50% dos valores de resistência estática, obtidos nos ensaios de tração uniaxial. Para este modo de carregamento os danos por fadiga, avaliados em termos de perda de rigidez, isto é, aumentos de flexibilidade iniciam-se com um número semelhante de ciclos de carga para as três formulações da matriz, de cerca de trezentos ciclos. Em seguida, e até perto da falha final, a perda de rigidez aumenta progressivamente com uma taxa de danos quase constante para cada uma das três formulações de compósitos. Além disso, observa-se uma redução da taxa de danos intermédia e assim um aumento da vida de fadiga para os compósitos de matriz modificada com nanopartículas. A menor taxa de danos observada para o compósito de matriz modificada com 1% de MWCNT, e em particular para o compósito de matriz modificada com 1% de nano-argila, promove um significativo aumento do número de ciclos até à rotura final em relação ao compósito de controlo. Estes resultados deixam transparecer que as nanopartículas dispersas na matriz epoxídica podem agir como barreiras à propagação de fendas por fadiga e assim serem os agentes principais responsáveis pelos aumentos da vida de fadiga verificados nos compósitos.

Conclusões idênticas foram relatadas por Grimmer *et al.* (2008) num trabalho de investigação realizado para avaliar os efeitos da dispersão de nanopartículas na matriz polimérica de compósitos de fibra de vidro. Estes autores verificaram que a dispersão de pequenas frações volumétricas de MWCNT na matriz dos compósitos resultou numa redução significativa das taxas de propagação de fendas por delaminação sob ação de cargas cíclicas. Os resultados foram justificados pela evidência experimental de que a presença dos nanotubos de carbono na matriz aumentou em duas a três vezes a vida de fadiga sob ação de cargas cíclicas no plano.

Também Khan *et al.*, (2010) observaram que a dispersão de nano-argila na matriz de compósitos de fibra de carbono aumenta a vida de fadiga para um determinado nível de carga cíclica, pois retarda o crescimento de danos por delaminação e reduz a área de dano correspondente.

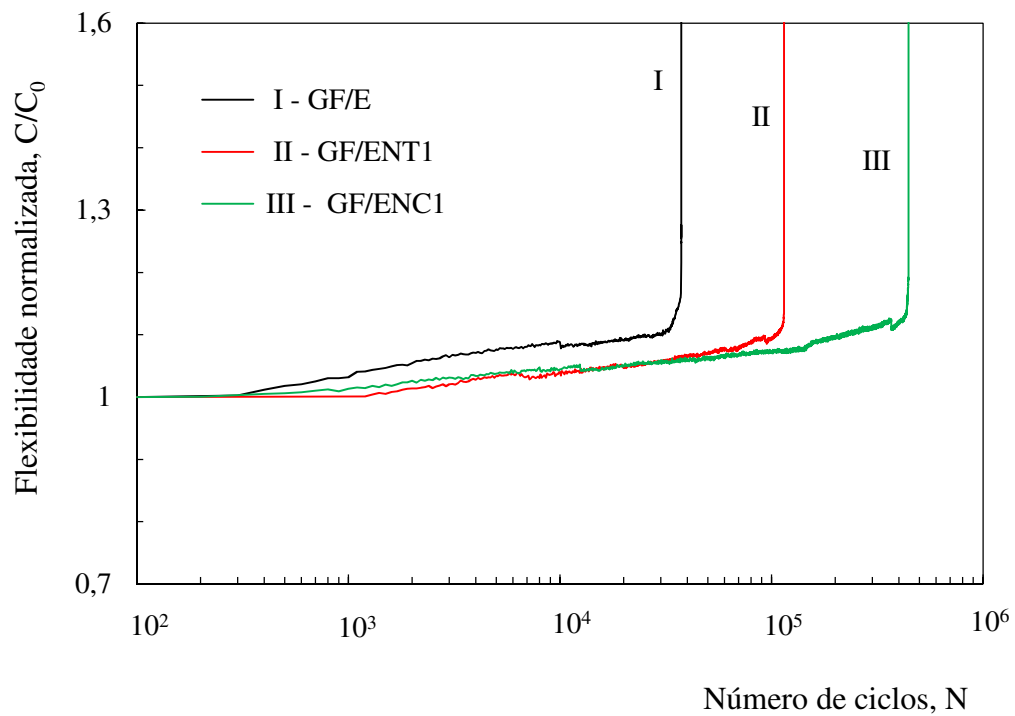


Figura 5.5. Efeitos da modificação da matriz com nanopartículas na flexibilidade normalizada dos compósitos para gamas de tensão,  $\Delta\sigma=0,5\sigma_{ut}$ .

### 5.3. Fadiga com solicitações de carga de flexão em três pontos

Os ensaios de fadiga com cargas cíclicas de flexão foram realizados com razão de tensões  $R=0,05$  e frequência de 10 Hz, com provetes e procedimentos descritos na secção 3.6. Os provetes foram ensaiados com valores de tensão compreendidos entre 40% e 70% dos valores de resistência estática à flexão. Na tabela 5.2 são resumidos os resultados dos ensaios de fadiga para as cinco formulações de compósitos em estudo.

Tabela 5.2. Resultados obtidos nos ensaios de fadiga com solicitações de flexão.

Proвете	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\Delta\sigma/\sigma_{uf}$	$N_f$
GF/E - 01	248,1	0,67	8465
GF/E - 02	248,1	0,67	30416
GF/E - 03	230,4	0,62	16523
GF/E - 04	230,4	0,62	27890
GF/E - 05	230,4	0,62	127482
GF/E - 06	248,1	0,67	2038
GF/E - 07	212,7	0,57	1001624
GF/E - 08	219,8	0,59	426988
GF/E - 09	219,8	0,59	59356
GF/E - 10	248,1	0,67	28569
GF/E - 11	230,4	0,62	47007
GF/E - 12	241,1	0,65	9560
GF/E - 13	241,1	0,65	4800



Tabela 5.2. Continuação.

Provete	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\Delta\sigma/\sigma_{uf}$	$N_f$
GF/ENC1- 01	207,9	0,570	1020281
GF/ENC1- 02	242,7	0,665	10609
GF/ENC1- 03	225,3	0,617	136860
GF/ENC1- 04	242,7	0,665	13269
GF/ENC1- 05	208,0	0,570	554985
GF/ENC1- 06	225,3	0,618	60445
GF/ENC1- 07	208,0	0,570	399658
GF/ENC1- 08	225,3	0,618	72937
GF/ENC1- 09	225,3	0,618	185435
GF/ENC3 - 01	212,5	0,67	55405
GF/ENC3 - 02	212,5	0,67	79003
GF/ENC3 - 03	197,3	0,62	140783
GF/ENC3 - 04	197,3	0,62	84410
GF/ENC3 - 05	197,3	0,62	83059
GF/ENC3 - 06	212,5	0,67	8412
GF/ENC3 - 07	212,5	0,67	18069
GF/ENC3 - 08	197,3	0,62	189187
GF/ENC3 - 09	182,1	0,57	1085163
GF/ENC3 - 10	197,3	0,62	77169
GF/ENC3 - 11	191,3	0,60	141951
GF/ENC3 - 12	191,3	0,60	385379

Tabela 5.2. Continuação.

Provete	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\Delta\sigma/\sigma_{uf}$	$N_f$
GF/ENT0,5 - 01	241,8	0,67	6402
GF/ENT0,5 - 02	226,8	0,63	70965
GF/ENT0,5 - 03	243,0	0,67	20479
GF/ENT0,5 - 04	225,7	0,63	171637
GF/ENT0,5 - 05	222,8	0,62	139118
GF/ENT0,5 - 06	222,8	0,62	184888
GF/ENT0,5 - 07	240,0	0,66	181996
GF/ENT0,5 - 08	205,7	0,57	895168
GF/ENT0,5 - 09	212,6	0,59	1192494
GF/ENT0,5 - 10	240,0	0,66	109594
GF/ENT0,5 - 11	240,0	0,66	68524
GF/ENT0,5 - 12	233,1	0,65	302190
GF/ENT0,5 - 13	233,1	0,65	100925
GF/ENT0,5 - 14	222,8	0,62	91964
GF/ENT1- 01	246,4	0,67	2961
GF/ENT1- 02	211,2	0,57	190438
GF/ENT1- 03	211,2	0,57	160301
GF/ENT1- 04	228,8	0,62	10814
GF/ENT1- 05	228,8	0,62	54264
GF/ENT1- 06	221,8	0,60	28038
GF/ENT1- 07	193,6	0,52	365284
GF/ENT1- 08	193,6	0,52	610965
GF/ENT1- 09	239,4	0,65	3243

Os resultados dos ensaios de fadiga são apresentados sob a forma de gama de tensão ( $\Delta\sigma$ ) do ciclo de carga versus o número de ciclos até à rotura ( $N_f$ ). A figura 5.6 mostra os efeitos da modificação da matriz epoxídica com diferentes frações em peso de nano-argila.

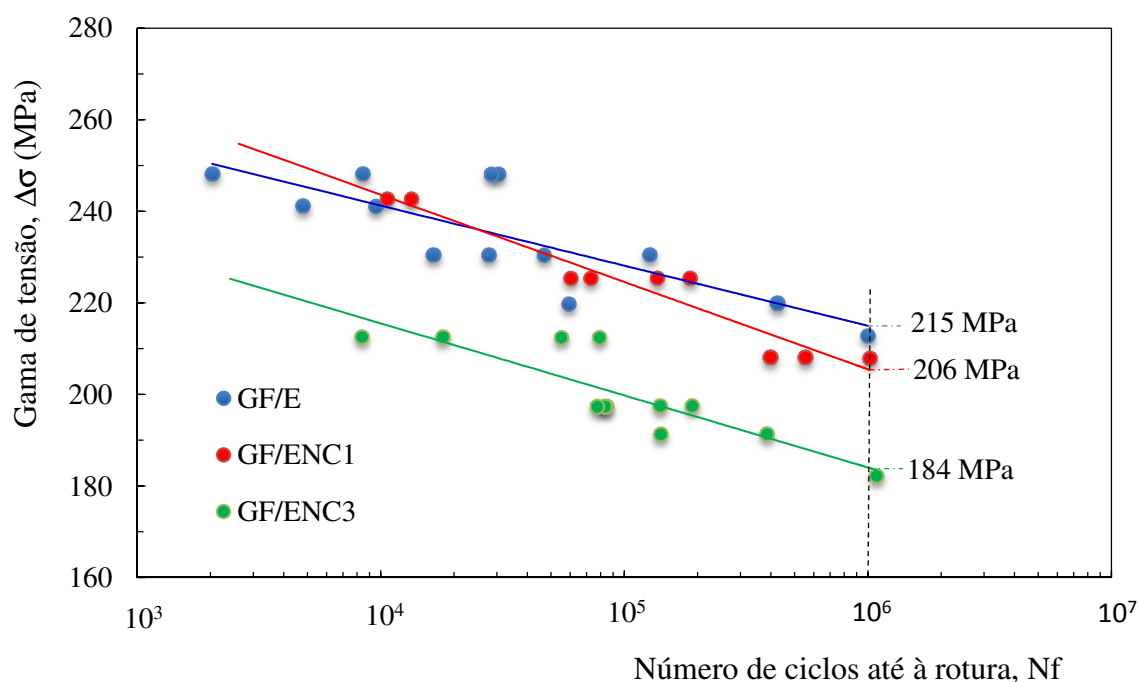


Figura 5.6. Efeitos da modificação da matriz com nano-argila sobre a fadiga dos compósitos sob solicitações de cargas de flexão em três pontos.

Da observação e análise dos resultados representados na figura 5.6 pode ver-se que os compósitos de matriz modificada com uma fração em peso de 1% de nano-argila apresentam um ligeiro aumento da resistência à fadiga em relação ao compósito de controlo, mas apenas para vidas de fadiga inferiores a 20000 ciclos. No entanto, quando a fração de nano-argila dispersa na matriz aumenta de 1% para 3% os compósitos registam uma diminuição significativa na sua resistência à fadiga independentemente da vida de fadiga.

De uma forma geral, a adição de nano-argila à matriz resultou num efeito negativo na resistência à fadiga dos compósitos. Para uma vida de fadiga de  $10^6$  ciclos são observadas reduções na resistência à fadiga de aproximadamente 4% e 14% nos compósitos de matriz epoxídica modificada com frações em peso de 1% e 3% de nano-argila, respetivamente, em

relação ao compósito de controlo. Este comportamento está de acordo com as diminuições de resistência mecânica apresentadas e discutidas na secção 3.3. De facto, o compósito de matriz epoxídica modificada com uma fração de 3% em peso de nano-argila apresentou a menor resistência estática das cinco formulações de compósitos. A diminuição de resistência estática foi atribuída a uma menor adesão entre as nanopartículas de argila OMMT e a matriz epoxídica, combinada com uma tendência natural para a formação de aglomerados de nanopartículas. A presença de aglomerados, heterogeneidades e porosidade conduzem a uma maior sensibilidade à iniciação de fendas por fadiga. Isto é devido à concentração de tensões nessas regiões, o que pode explicar o comportamento de fadiga observado.

Na figura 5.7 podem ver-se os efeitos da modificação da matriz epoxídica com diferentes frações em peso de nanotubos de carbono sobre o comportamento à fadiga.

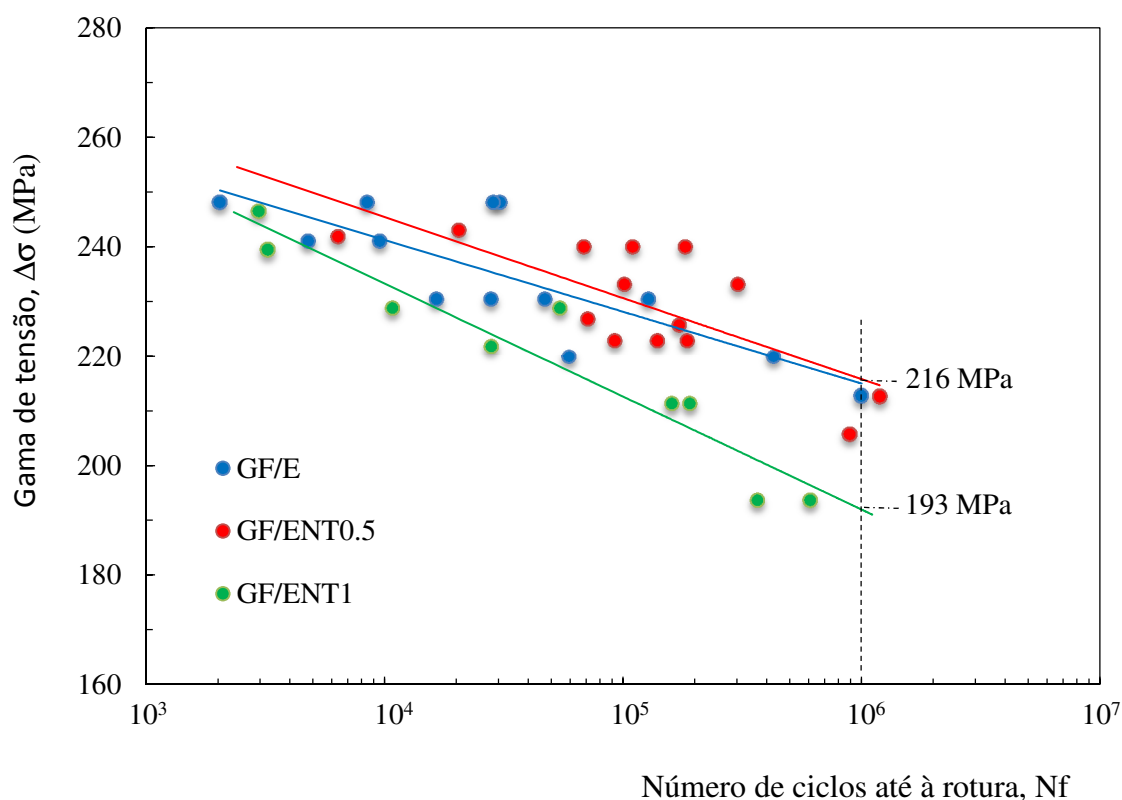


Figura 5.7. Efeitos da modificação da matriz com nanotubos de carbono sobre a fadiga dos compósitos sob solicitações de cargas de flexão em três pontos.

Da observação destes resultados verifica-se que o compósito de matriz modificada com uma fração de 0,5% de nanotubos de carbono apresenta aumentos claros de resistência à fadiga. Além disso, os aumentos observados são mais significativos para vidas curtas. Observa-se ainda, que para uma vida de fadiga de  $10^6$  ciclos o compósito referido apresenta uma resistência à fadiga idêntica à obtida para o compósito de controlo. As curvas S-N, obtidas para os compósitos de matriz epoxídica modificada com uma fração de 1% de nanotubos de carbono são muito próximas das obtidas para o compósito de controlo em vidas de fadiga relativamente curtas. No entanto, para vidas mais longas verifica-se uma diminuição significativa da resistência à fadiga registando-se para um milhão de ciclos uma redução de aproximadamente 10% em relação ao compósito de controlo. Por outro lado, da análise das figuras 5.6 e 5.7, conclui-se ainda que a resistência à fadiga diminui significativamente com o aumento da fração de nanopartículas adicionadas à matriz epoxídica em relação ao compósito de controlo para este modo de carregamento. Estes resultados podem estar diretamente relacionados com as dificuldades observadas na dispersão de maiores quantidades de nanopartículas na matriz epoxídica. De facto, o aumento da resistência à fadiga destes materiais é conseguido com combinações específicas dos constituintes da matriz e do reforço, métodos de processamento, características interfaciais (matriz/reforço), bem como fatores geométricos associados com os arranjos da fase de reforço. A adição de nanopartículas à matriz epoxídica pode ter um papel positivo na medida em que estas vão interferir com os mecanismos de dano. Porém, as nanopartículas introduzem heterogeneidades na matriz e deste modo podem funcionar como defeitos e assim, contribuir para a iniciação de fendas. Certamente que os aglomerados de nanopartículas na matriz não têm o mesmo efeito sobre a propagação de fendas de fadiga que uma distribuição homogénea e esfoliada na matriz.

A tolerância a danos por fadiga também pode ser avaliada com a utilização da razão de fadiga, que foi definida como a relação entre a gama de tensão das solicitações de cargas cíclicas de flexão em três pontos ( $\Delta\sigma$ ) e a correspondente resistência estática obtida com solicitações de flexão em três pontos, ( $\sigma_{uf}$ ). As figuras 5.8 e 5.9 mostram os resultados de fadiga representados através da razão de fadiga versus o número de ciclos até à rotura para compósitos de matriz modificada com nano-argila e nanotubos de carbono, respetivamente. Da análise dos resultados representados na figura 5.8 pode ver-se que para vidas de fadiga mais longas os compósitos de matriz modificada com nano-argila e o compósito de controlo

apresentam valores de razão de fadiga semelhantes. Este comportamento pode significar, que as tendências de resistência à fadiga anteriormente observadas são principalmente devidas às variações de resistência estática de flexão. No entanto, para vidas mais curtas os compósitos de matriz modificada com nano-argila apresentam razões de fadiga mais elevadas relativamente ao compósito de controlo. Estes resultados podem significar, que a nano-argila presente na matriz epoxídica conduz a uma menor sensibilidade a danos por fadiga e assim a uma maior resistência ao crescimento de fendas por delaminação.

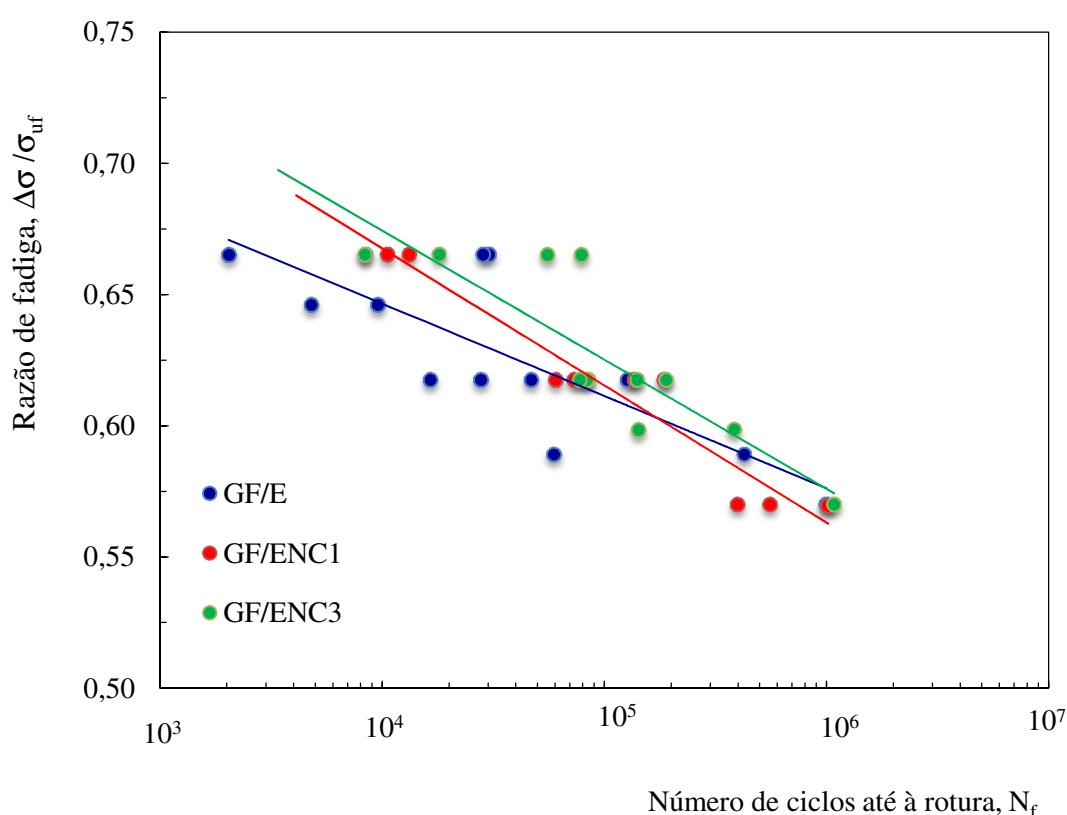


Figura 5.8. Razão de fadiga versus número de ciclos até à rotura com solicitações de flexão em três pontos para compósitos de matriz modificada com nano-argila.

A figura 5.9 mostra os efeitos da modificação da matriz epoxídica com diferentes frações em peso de nanotubos de carbono sobre o comportamento à fadiga. Assim, os compósitos de matriz epoxídica modificada com uma fração de 0,5% de nanotubos de carbono apresentam

uma razão de fadiga superior ao compósito de controlo para toda a vida de fadiga. Por conseguinte, a adição de pequenas quantidades de nanotubos de carbono à matriz pode estar na origem de uma menor sensibilidade a danos por fadiga e assim a uma maior resistência à propagação da delaminação por fadiga. Além disso, quando a fração de nanotubos de carbono dispersos na matriz epoxídica aumenta para 1% observa-se uma maior sensibilidade à fadiga em relação ao compósito de controlo. Este comportamento pode estar relacionado com as dificuldades experimentadas em dispersar maiores quantidades de nanotubos na matriz resultando na formação de aglomerados. Deste modo, a formação de aglomerados de nanotubos de carbono resulta num aumento da concentração de tensões local com a correspondente redução de resistência à fadiga observada ao longo de toda a vida de fadiga para os compósitos nano-reforçados.

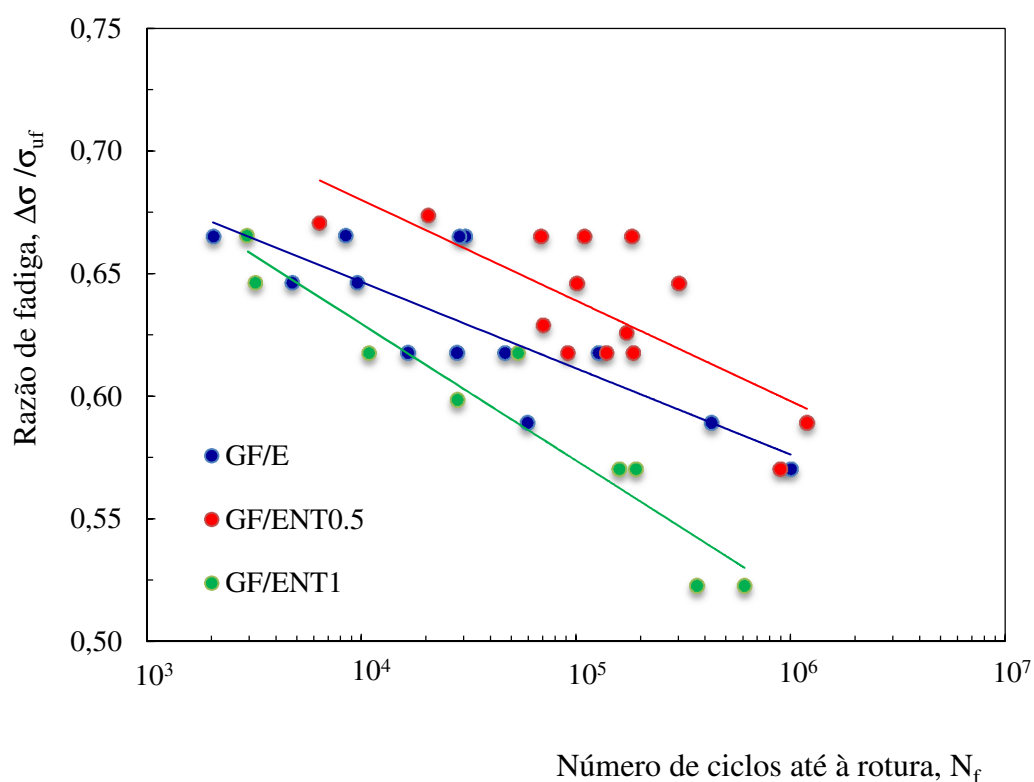


Figura 5.9. Razão de fadiga versus número de ciclos até à rotura com solicitações de flexão para compósitos de matriz modificada com nanotubos de carbono.

#### **5.4. Conclusões**

No presente estudo, foi avaliado o efeito da adição de pequenas quantidades de nano-argila e nanotubos de carbono de parede múltipla na matriz epoxídica, no comportamento à fadiga de compósitos de fibra de vidro. As principais conclusões são:

A resistência à fadiga para solicitações de tração-tração e de flexão em três pontos, em compósitos de matriz modificada com pequenas frações de nanopartículas (1% nano-argila e 0,5% MWCNT) é semelhante à obtida para o compósito de controlo. No entanto, para os compósitos, com maiores frações mássicas de nanopartículas dispersas na matriz foi observada uma diminuição de resistência à fadiga, com maior significado para as solicitações de flexão em três pontos;

A razão de fadiga dos compósitos para as solicitações de tração-tração aumenta com a presença de nano-argila e de nanotubos de carbono na matriz epoxídica. Este comportamento sugere que ambas as nanopartículas podem agir como barreiras à propagação de fendas por fadiga;

A razão de fadiga dos compósitos para as solicitações de flexão em três pontos aumenta ligeiramente com a presença de nano-argila na matriz epoxídica e significativamente com uma fração de 0,5% MWCNT. Porém, a razão de fadiga diminui para 1% de MWCNT como resultado de uma pobre dispersão dos nanotubos de carbono na resina epoxídica e consequente formação de aglomerados.



## CAPÍTULO 6

### *MODELAÇÃO NUMÉRICA DA DELAMINAÇÃO*

*No capítulo que se segue é feita uma revisão do estudo numérico da delaminação de compósitos usando elementos de interface coesivos. Além disso, são apresentados os modelos numéricos desenvolvidos para análise da delaminação em compósitos e os resultados obtidos para solicitações de carga em Modo I e Modo Misto I/II.*

### **6.1. Introdução**

As simulações numéricas computacionais são importantes para a análise de problemas relativamente complexos de engenharia. Grande parte desses problemas está relacionada com a solução de sistemas de equações diferenciais parciais em domínios geométricos contínuos. Um método numérico muito utilizado para isso é o Método dos Elementos Finitos (MEF) (Zienkiewicz, 2005). Nesse método o domínio geométrico é discretizado num conjunto finito de subdomínios, ou elementos, interconectados através de pontos chamados nós. O conjunto de elementos e nós forma uma malha. A malha, mais as propriedades de domínio a ela associadas para a solução do problema numérico, constituem o modelo de elementos finitos. Uma aproximação numérica para uma solução do sistema de equações diferenciais é, então, calculada com base no domínio discreto representado pelo modelo de elementos finitos. Uma das principais aplicações do MEF é a solução de problemas na área de mecânica estrutural (Zienkiewicz, 2005; Cook, 2001). Neste caso, uma simulação numérica (ou análise de elementos finitos) é realizada a fim de se obterem resultados para grandezas físicas como deslocamentos, deformações e tensões, em resposta a cargas aplicadas a uma estrutura.

Os estudos numéricos são fundamentais na análise do comportamento mecânico de materiais, permitindo aprofundar os mecanismos subjacentes aos fenômenos, explicar as tendências experimentais e prever o comportamento em novas situações. Os programas comerciais de elementos finitos disponibilizam ferramentas para o estudo do comportamento mecânico, e em particular do fenômeno de delaminação em compósitos laminados. Dado que na generalidade das aplicações, as estruturas em material compósito são estruturas de parede fina, sujeitas a esforços de flexão e em alguns casos de compressão, a delaminação tem normalmente um efeito catastrófico na redução das propriedades. Os programas comerciais têm evoluído rapidamente na simulação da propagação por delaminação (Orifici, 2012), nomeadamente com a inclusão de elementos de interface.

Assim, neste capítulo pretende-se estudar numericamente o fenômeno da delaminação nos compósitos de matriz epoxídica reforçados com fibra de vidro, cuja análise experimental foi descrita nos capítulos anteriores. Os objetivos específicos deste capítulo são:

Desenvolver modelos numéricos para previsão do fenômeno de delaminação em geometrias DCB e MMB, utilizadas para estudar os Modos I e Misto I/II, respetivamente;

Otimizar os modelos numéricos utilizando os resultados experimentais para a sua validação;

Aplicar o modelo para estudar o efeito de diferentes parâmetros físicos (geometrias, materiais e carregamentos), extrapolando os resultados experimentais.

Os modelos foram implementados no programa comercial de elementos finitos Marc-Mentat 2013. As geometrias foram estudadas utilizando modelos 2D, assumindo delaminações passantes com frente reta e um estado plano de tensão. Na secção seguinte procura-se fazer uma revisão bibliográfica sobre modelação da delaminação, em que se apresentam os elementos coesivos (ou de interface) e a abordagem seguida pelo programa de elementos finitos Marc-Mentat.

## 6.2. Modelos de interface coesivos para modelação da delaminação

### 6.2.1. Modelo de zona coesiva e elementos de interface

O modelo de zona coesiva (CZM) baseia-se nos trabalhos pioneiros de Dugdale (1960) e Barenblatt (1962). Nesta abordagem assume-se que há uma zona de processo à frente da fenda em que o dano se acumula, conforme se representa na figura 6.1.

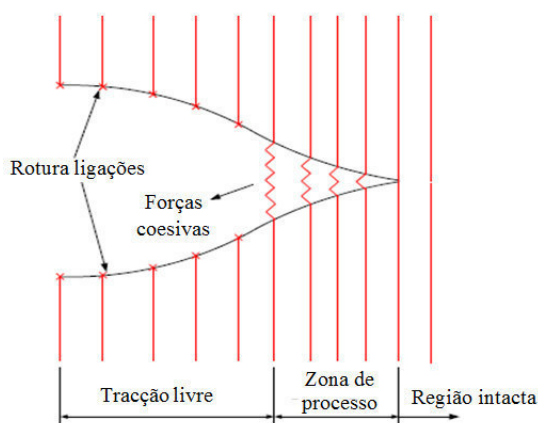


Figura 6.1. Modelo de zona coesiva.

Entre as principais abordagens computacionais para modelar a delaminação a partir de modelos de zona coesiva, encontram-se as que empregam elementos especiais, chamados coesivos (Xu, 1994). Os elementos coesivos são inseridos nas interfaces entre pares de elementos volumétricos adjacentes na malha de elementos finitos, em zonas onde é espectável

que a fenda passe. Pode-se dizer que os elementos de interface têm duas superfícies e as trações entre essas superfícies são motivadas pelo seu movimento relativo (afastamento), de um modo semelhante a uma mola. A consideração de uma superfície de contacto permite distinguir entre movimentos relativos de corte e normais, ou seja, entre Modo I, Modo II ou Modo III, ou ainda Modo Misto; e contabilizar corretamente a energia de descoesão, independentemente das dimensões dos elementos envolvidos (Pinho, 2002).

A relação entre as tensões e os deslocamentos dos nós do elemento de interface em Modos puros I ou II é expressa através de uma lei coesiva. Na figura 6.2 representa-se um modelo de dano linear. É possível identificar três zonas: região intacta; região de amolecimento e região de falha (Alfano, 2001; Camanho, 2001; Chen, 2001; Turon, 2007). A região intacta representa o comportamento elástico do elemento. O declive da curva na região intacta é chamado de fator de penalidade da rigidez,  $E_0$  (“stiffness penalty”). O valor de  $E_0$  deve ser o mais elevado possível de modo a obter uma maior precisão de resultados, no entanto devem evitar-se valores excessivos que possam causar problemas de convergência e oscilações (Turon, 2007). O valor ótimo da rigidez da interface é o valor mais elevado que não origina problemas numéricos. A literatura recomenda valores da ordem de  $10^6$  N/mm<sup>3</sup> (Camanho, 2002) ou  $10^7$  N/mm<sup>3</sup> (Moura, 1997; Gonçalves, 2000). Turon (2005) afirma que a rigidez deve ser definida em função da malha de elementos finitos de acordo com a expressão:

$$K = \frac{\alpha E_3}{t} \quad (6.1)$$

em que  $\alpha$  é um coeficiente maior do que 1,  $E_3$  é módulo de elasticidade na direção da espessura e  $t$  é a espessura do elemento adjacente ao elemento coesivo. Verificou-se que um valor  $\alpha=50$  permite perdas de rigidez global de somente 2% e permite evitar as oscilações numéricas.

A região intacta termina no ponto  $(\delta_c, t_c)$ , onde ocorre o início da delaminação. Este é o ponto em que as ligações químicas dos materiais começam a ser quebradas, i.e, onde tem início o fenómeno de descoesão. Por conseguinte,  $t_c$  corresponde à resistência interfacial inicial, enquanto  $\delta_0$  corresponde ao início da delaminação. Em materiais contínuos,  $t_c$  pode igualar-se à tensão de rotura obtida em ensaios de tração. Em interfaces não é fácil obter o

valor de  $t_c$ , pelo que este funciona normalmente como parâmetro de ajustamento aos resultados experimentais.

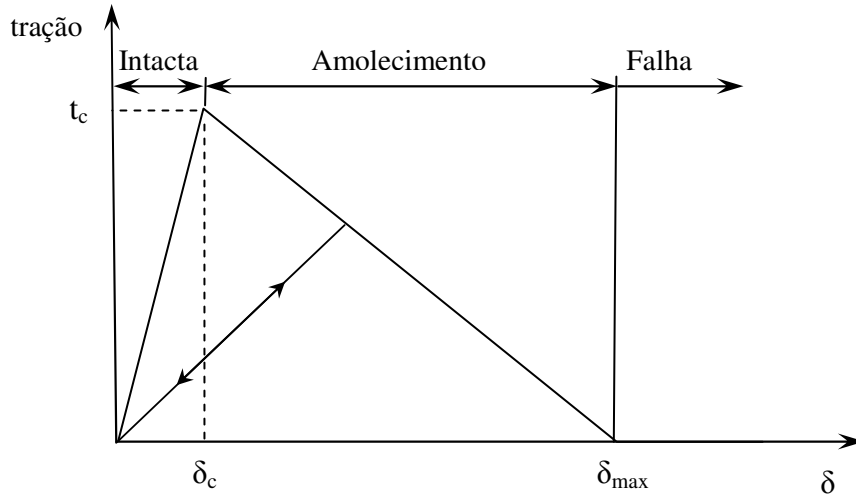


Figura 6.2. Modelo coesivo linear.

Após o início da delaminação, ocorre um amaciamento progressivo (amolecimento) da interface devido aos efeitos coesivos (Camanho, 2001; Yang, 2007). A região de amolecimento localiza-se entre o deslocamento inicial de abertura de fenda,  $\delta_c$  e o deslocamento relativo crítico,  $\delta_{max}$  correspondente ao colapso do compósito, podendo provocar problemas de convergência (Alfano, 2001). A partir do ponto  $(\delta_c, t_c)$  a tensão só pode diminuir. Se o deslocamento relativo aumentar, o dano aumenta e a tensão decresce. Se o deslocamento relativo diminuir, a tensão diminuirá proporcionalmente, conforme se representa. Se existir novo carregamento, o material segue a reta de inclinação mais baixa, pois o dano é irreversível. Na região de amolecimento:

$$t = (1 - d)E_0\delta \quad (6.2)$$

onde  $d$  é o parâmetro de dano. Verifica-se que a equação  $(1-d)E_0$  apresenta um comportamento decrescente à medida que o parâmetro de dano,  $d$ , aumenta do valor 0 (ausência de dano) até ao valor 1 (dano total). A existência de dano não significa que ocorreu

falha completa, indicando sim quão perto da delaminação total está a região em questão. A irreversibilidade do processo é simulada obrigando  $d$  a ser crescente. Num modelo de dano linear, o parâmetro de dano é dado por:

$$d = \frac{\delta_{\text{máx}} (\delta - \delta_c)}{\delta(\delta_{\text{máx}} - \delta_c)} \quad (6.3)$$

em que  $\delta_c$  é o deslocamento correspondente ao início de propagação. Na última fase, o dano atinge o seu valor máximo ( $d=1$ ), o deslocamento crítico é ultrapassado e o material delamina. Depois deste ponto, os elementos coesivos comportam-se como uma fenda em tração livre, tendo perdido toda a capacidade de dissipação de energia. Em resumo, a lei constitutiva pode então ser expressa por:

$$t = \begin{cases} K\delta & \text{se } \delta < \delta_c \\ (1-d) K\delta & \text{se } \delta_c < \delta < \delta_{\text{máx}} \\ 0 & \text{se } \delta > \delta_{\text{máx}} \end{cases} \quad (6.4)$$

A lei coesiva linear fica completamente caracterizada pela tensão de rotura local e pela taxa de libertação de energia, que são determináveis experimentalmente. A área definida pela curva tensão-deslocamento relativo corresponde à taxa crítica de libertação de energia,  $G_c$ . A partir da tensão limite e de  $G_c$  pode obter-se o deslocamento relativo máximo. O deslocamento crítico pode obter-se pela tensão de rotura local e pelo valor da rigidez da interface, cujo valor ótimo é o valor mais elevado que não origina problemas numéricos. Os valores  $G_{IC}$  podem ser obtidos dos ensaios de fratura interlaminar, tal como o ensaio DCB em Modo I e o ensaio ENF em Modo II, porém a resistência interfacial,  $t_c$ , é mais difícil de obter (Morais, 2003). Contudo, na presença de uma pré-fenda, o papel da resistência interfacial limita-se à criação de uma zona de dano atrás da extremidade da fenda que evita variações de carga abruptas e os problemas numéricos resultantes. Assim, as previsões são relativamente independentes da resistência interfacial.

A formulação constitutiva mais utilizada é a linear, representada na figura 6.2, porém em algumas situações é necessário utilizar modelos um pouco mais complexos. Isso acontece, por exemplo, quando há fenómenos de “fibre bridging” entre as faces da fenda (Morais,

2007). Assim, outros modelos têm sido propostos, nomeadamente o bilinear, trilinear, trapezoidal, amaciamento progressivo e amaciamento regressivo (Morais, 2007; Turon 2007), conforme se ilustra na figura 6.3. O modelo bilinear foi utilizado por Silva *et al.*, (2014) para estudo de ossos humanos, pretendendo simular dois processos de dano que ocorrem na extremidade da fenda: micro-fissuração correspondente a uma fase inicial e “fiber bridging” representada pela segunda fase da lei coesiva. Autores como Dourado *et al.*, (2014) e Heidari-Rarani *et al.*, (2013) utilizaram o modelo bilinear para estudo de delaminação em madeira e compósito fibra de vidro/epóxico, respetivamente, tendo indicado mecanismos semelhantes. Pereira *et al.*, (2005) refere que em compósitos laminados multi-direcionais se obtêm valores de  $G_{Ic}$  3 a 4 vezes superiores aos obtidos para laminados unidirecionais, o que está associado a fenómenos de dano “intraply”, frequentemente associado com pontes de fibras, e também “crack branching”. Silva *et al.*, (2014) utilizou um modelo trapezoidal com amaciamento bilinear para estudar juntas de madeira coladas solicitadas em Modo II.

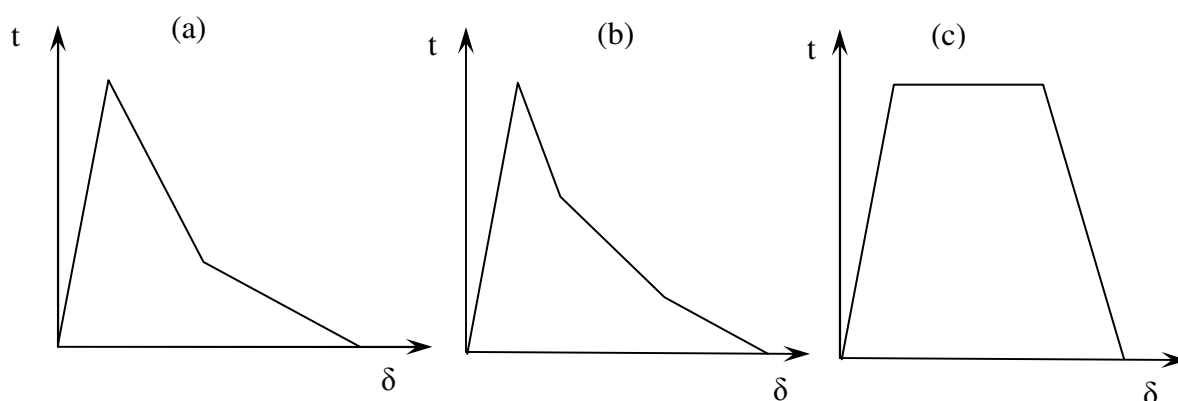


Figura 6.3. Outros modelos coesivos: (a) bilinear; (b) trilinear e (c) trapezoidal.

Na frente da fenda aparece uma zona de processo (FPZ, “fracture process zone”), que é a região na qual o material está em processo de amaciamento. A dimensão da zona de dano está ilustrada esquematicamente na figura 6.4 para um provete DCB. Na literatura a dimensão da zona de dano é referida como comprimento da zona coesiva. A palavra “comprimento” pode ser utilizada uma vez que a espessura da zona coesiva é muito pequena e, portanto, pode ser negligenciada. A região delimitada pelos pontos de 2 a 4 define o amolecimento da interface, isto é, a zona de dano. Turon *et al.*, (2007) estudaram o comprimento da zona coesiva, que

depende da geometria do provete. Todas as aproximações propostas têm a mesma estrutura que é expressa por:

$$L_{cz} = M \frac{E_{22} G_c}{t_c^2} \quad (6.5)$$

em que  $E_{22}$  é o módulo de elasticidade transversal,  $G_c$  é a taxa crítica de libertação de energia e  $t_c$  é a tração que define o início de dano. Diferentes valores foram obtidos para  $M$ , conforme se indica na tabela 6.1.

Tabela 6.1. Parâmetro de dimensão da zona de dano (Turon, 2007).

Referência	Parâmetro de dimensão de dano, $M$
Hui <i>et al.</i>	0,21
Irwin	0,31
Dugdale and Barenblatt	0,40
Rice <i>et al.</i>	0,88
Hillerborg <i>et al.</i>	1,00

Em resumo, os elementos de interface são usados para simular a iniciação e propagação de dano, enquanto os elementos volumétricos tradicionais representam deformações do meio contínuo. Os elementos coesivos permanecem inativos até o dano se iniciar, o que acontece quando o deslocamento relativo entre nós homólogos atinge um valor crítico. Os elementos de interface combinam aspetos de análise baseada em tensões, para simular a iniciação, com base na mecânica da fratura, de modo a prever a propagação do dano. A singularidade na extremidade da fenda e seus efeitos são evitados considerando uma degradação gradual, o que reduz a dependência relativamente à malha (Moura, 2006). De referir ainda que é necessário incluir fenómenos não relacionadas com as forças coesivas, como sejam a prevenção da interpenetração em Modo I ou efeitos de atrito para os Modos II e III. A utilização de



elementos de descoesão, com as suas enormes vantagens no que diz respeito ao rigor da modelação, pode apresentar alguns inconvenientes em termos de dificuldades de convergência resultantes do processo de amaciamento, sobretudo para modelos mais complexos, nem sempre são fáceis de ultrapassar.

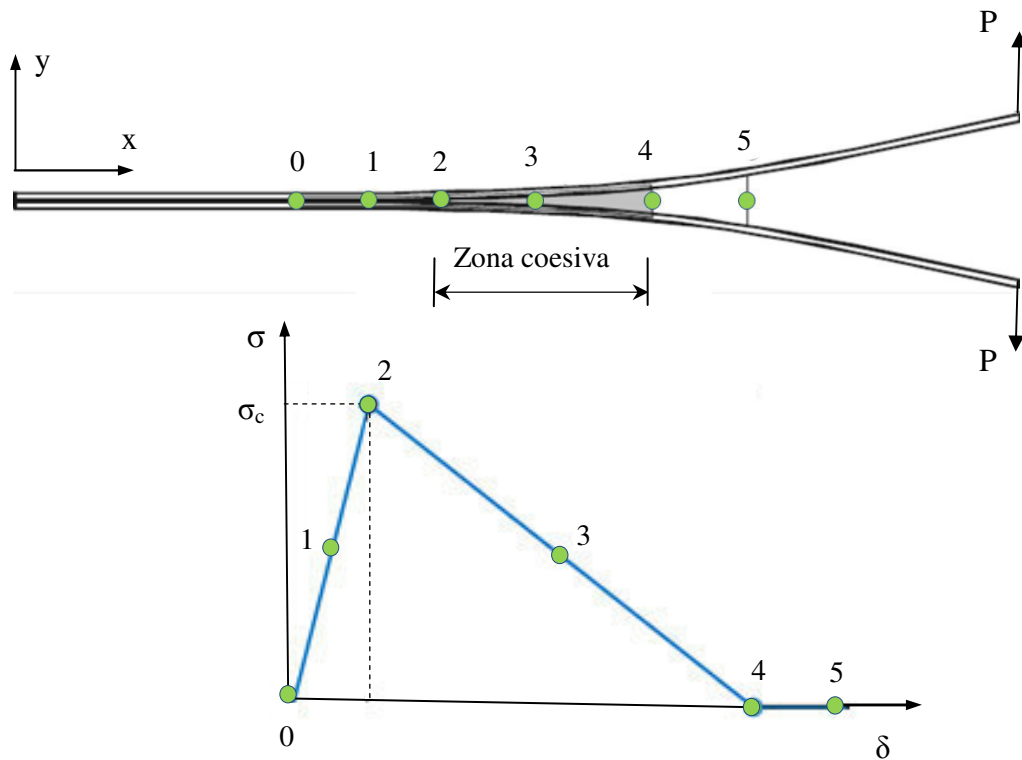


Figura 6.4. Zona coesiva nas proximidades da fenda e relação constitutiva bilinear.

### 6.2.2. Modo Misto

Para separar os Modos I e II, o afastamento entre pontos homólogos é expresso em termos de uma separação na perpendicular ao plano tangente e de um escorregamento no mesmo plano. O deslocamento equivalente pode ser obtido fazendo:

$$\delta_{eq} = \sqrt{\delta_{t1}^2 + \delta_{t2}^2 + \delta_n^2} \quad (6.6)$$

Em Modo misto, a iniciação de dano pode ser simulada utilizando um critério quadrático:

$$\left(\frac{\sigma_I}{\sigma_{u,I}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{II}}{\sigma_{u,II}}\right)^2 = 1 \quad \text{se } \sigma_I \geq 0 \quad (6.7)$$

$$\sigma_{II} = \sigma_{u,II} \geq 0 \quad \text{se } \sigma_I \leq 0 \quad (6.8)$$

em que  $\sigma_{u,I}$  e  $\sigma_{u,II}$  representam as tensões normais e de corte máximas admissíveis. Assume-se que as tensões compressivas não introduzem dano. Os valores de resistência coesiva são particularmente importantes para a precisão de resultados em Modo Misto (Sarrado, 2012). Por outro lado, o critério de propagação de dano é usualmente expresso em termos de taxas de libertação de energia e seus valores críticos. No caso do critério energético linear, tem-se:

$$\frac{G_I}{G_{Ic}} + \frac{G_{II}}{G_{IIc}} = 1 \quad (6.9)$$

### 6.2.3. Aplicação do modelo coesivo

O modelo de zona coesiva tem sido largamente utilizado para o estudo da delaminação, sendo implementado nos programas comerciais de elementos finitos (Wisnom, 2010; Harper, 2012, Hélénon, 2012). A base do modelo assenta numa lei de tração que compreende uma zona elástica, até se atingir a resistência coesiva,  $\sigma_u$ . Segue-se um processo de amaciamento progressivo até à rotura final, à qual corresponde a energia total dissipada,  $G_{Ic}$

Os elementos de interface têm sido utilizados na modelação de diferentes situações práticas. Marat-Mendes *et al.*, (2006) estudaram compósitos unidirecionais fibra de vidro/epóxico em Modos I, II e III. Também, Pereira *et al.*, (2005) estudaram compósitos de fibra de vidro/epóxico em Modo I. O modelo de dano coesivo foi também aplicado ao estudo de juntas coladas (Moura, 2006; Campilho, 2014; Banea, 2014); compósitos de partículas (Segurado, 2004; Tsui, 2006), cimentos para próteses (Moreo, 2006) e fadiga (Muñoz, 2006), ossos em Modo Misto (Pereira, 2014) e ossos em Modo I (Silva, 2014). A taxa crítica de libertação de energia é determinada experimentalmente utilizando diferentes geometrias de provete e diferentes formulações. Os restantes parâmetros dos modelos coesivos são

normalmente determinados por ajustamento empírico de curvas numéricas a resultados experimentais. Isso foi feito por exemplo por Silva *et al.*, (2014) em osso, utilizando um modelo bilinear. Existem outras abordagens, em que se procura obter diretamente o modelo de dano coesivo utilizando medições óticas do deslocamento crítico (Campilho *et al.*, 2014).

A validação dos modelos coesivos tem sido feita recorrendo a diferentes estratégias, nomeadamente modelos analíticos das curvas  $P-\delta$  (Moura, 2006). É também usual comparar as curvas  $R$  ( $G_c$  versus comprimento de fenda) obtidas, numérica e experimentalmente. As curvas  $R$  são obtidas dos resultados,  $P-\delta$ -a utilizando diferentes métodos, tais como a teoria das vigas modificado (MBT), calibração da flexibilidade (CC) e calibração da flexibilidade modificado (MCC) como descrito na secção na secção 3.5.2.1.

#### 6.2.4. Modelação no programa Marc-Mentat

Diferentes programas de elementos finitos têm sido utilizados para modelação das delaminações utilizando elementos coesivos, nomeadamente o Marc-Mentat e o Abaqus (Morais, 2007). No programa Marc o modelo de dano coesivo (CZM) é integrado num modelo estático inserindo elementos de interface na modelação de um corpo sólido. Estes elementos permitem uma espessura igual a zero e, assim, não se altera a geometria dos modelos existentes. O programa Marc-Mentat possui uma biblioteca de elementos de interface, que inclui elementos 2D e 3D, lineares e quadráticos. Os elementos 3D podem ser pentaédricos ou hexaédricos. O comportamento constitutivo dos elementos está expresso em termos de trações versus deslocamentos relativos entre as extremidades superior e inferior dos elementos, como mostrado na figura 6.5 para elementos 2D e 3D lineares.

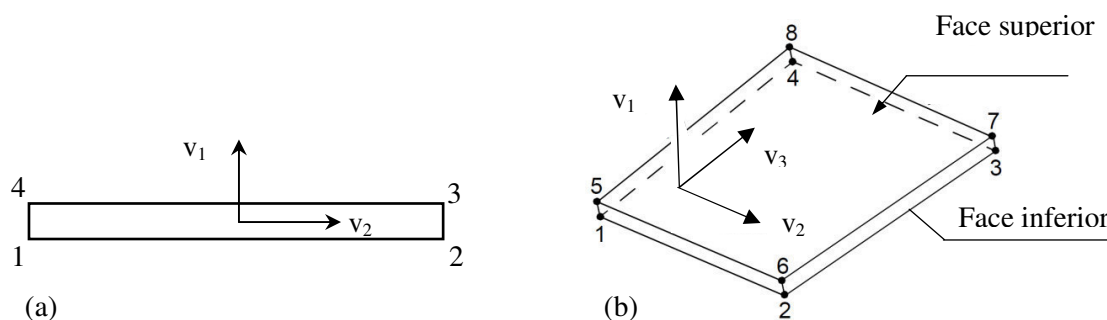


Figura 6.5. Elementos de interface lineares: (a) 2D; (b) 3D hexaédrico.

Considerando um elemento de interface 3D, por uma questão de generalidade, as componentes de deslocamento relativo são dadas por uma direção normal e duas de corte, expressas em relação ao sistema de elementos local:

$$v_n = \delta_1^{\text{sup.}} - \delta_1^{\text{inf.}} \quad v_s = \delta_2^{\text{sup.}} - \delta_2^{\text{inf.}} \quad v_t = \delta_3^{\text{sup.}} - \delta_3^{\text{inf.}} \quad (6.10)$$

Com base nas componentes de deslocamento relativo, o deslocamento de abertura equivalente (ou efetivo) é definido como:

$$v = \sqrt{v_n^2 + v_s^2 + v_t^2} \quad (6.11)$$

A lei de comportamento do elemento é definida como uma componente de tração equivalente versus deslocamento relativo equivalente, conforme ilustra a figura 6.6. A área abaixo da curva é chamada energia coesiva ou taxa crítica de libertação de energia crítica, ( $G_{lc}$ ). O deslocamento correspondente ao início do dano é denominado deslocamento crítico, ( $\delta_c$ ).

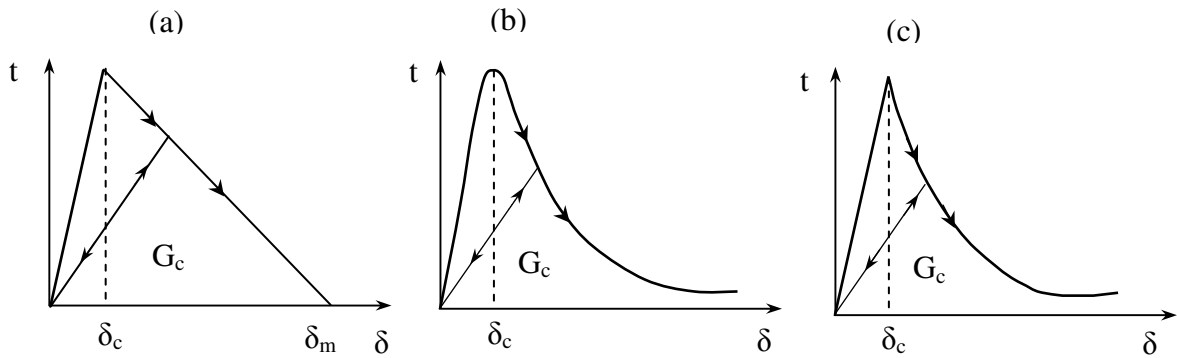


Figura 6.6. Modelos coesivos: (a) bilinear; (b) exponencial e (c) linear-exponencial.

A tração efetiva é introduzida como uma função do deslocamento de abertura efetivo e é caracterizada por uma resposta inicial reversível seguida de uma resposta irreversível, logo que um valor crítico do deslocamento de abertura efetivo  $\delta_c$ , seja atingido. A parte irreversível

é caracterizada pelo aumento do dano que varia de 0 (início da delaminação) a 1 (delaminação completa). A componente de corte é porém enfraquecida. No programa Marc-Mentat, o parâmetro de dano é definido como:

$$d = \frac{G - G_{\text{elastic}}}{G_c - G_{\text{elastic}}} \quad (6.12)$$

O parâmetro  $G_{\text{elastic}}$  é definido na figura 6.7. e o parâmetro  $d$  é uma função crescente que varia entre 0 (elemento intacto) e 1 (colapso). Após a falha da interface e no caso de existir compressão, o modelo coesivo retém a rigidez à compressão, evitando a penetração na superfície danificada.

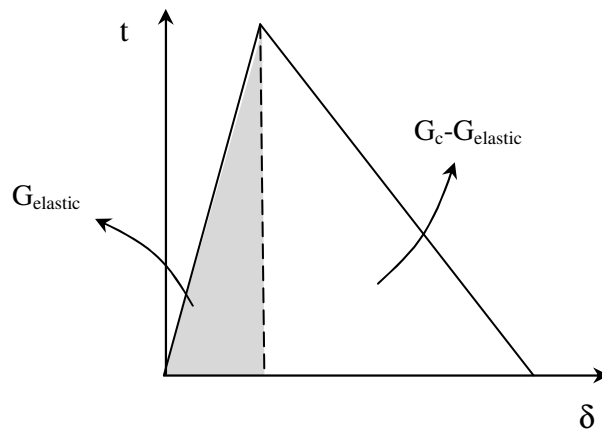


Figura 6.7. Valores de energia para determinação do parâmetro de dano.

Existem três funções padrão disponíveis no programa Marc-Mentat, isto é, a função bilinear, exponencial e uma função linear-exponencial, como representado na figura 6.6. Para a função linear-exponencial, que foi a utilizada neste estudo o parâmetro  $t$  é expresso por:

$$t = \frac{2qG_c}{\delta_c(q+2)} \frac{\delta}{\delta_c} \quad \text{se } 0 < \delta \leq \delta_c$$

$$t = \frac{2qG_c}{\delta_c(q+2)} e^{q(1-\delta/\delta_c)} \quad \text{se } \delta > \delta_c \quad (6.13)$$

em que  $G_c$  é a taxa de libertação de energia (energia coesiva),  $\delta_c$  é o deslocamento de abertura crítico, e  $q$  é o fator de decaimento exponencial. A tração máxima efetiva  $t_c$ , correspondente ao deslocamento de abertura efetivo crítico, é expressa por:

$$t_c = \frac{2qG_c}{\delta_c(q+2)} \quad (6.14)$$

Pode considerar-se um comportamento distinto nas direções normais e de corte através do parâmetro  $\beta_1$ , que define a razão entre a tensão máxima em corte e a tensão máxima em tensão. Esta razão é utilizada para redefinir o deslocamento de abertura efetivo de acordo com:

$$v = \sqrt{v_n^2 + \beta_1 v_s^2 + \beta_1 v_t^2} \quad (6.15)$$

O parâmetro  $\beta_1$  permite alguma flexibilidade, porém assume que a energia coesiva em tensão e em corte é a mesma. É ainda possível considerar diferentes energias coesivas em corte e em tração utilizando o parâmetro  $\beta_2$ , que é razão entre as energias de corte e normal ( $G_{IIc} = \beta_2 G_{Ic}$ ). Se  $\beta_2 \neq 0$ , a curva tração-deslocamento é definida como uma combinação linear entre a resposta em tração pura e corte puro. Os parâmetros  $\beta_1$  e  $\beta_2$  permitem alguma flexibilidade na modelação de Modo Misto (tração-corte). Porém, a melhor solução é considerar o valor experimental de  $G_c$  obtido em Modo Misto, para a relação de Modos em questão.

De modo a evitar problemas de convergência na simulação da delaminação pode ativar-se a dissipação de energia viscosa. A ideia básica do modelo de dissipação é que quando a delaminação começa, a taxa de deformação pode aumentar bruscamente. Este incremento é utilizado para alterar a relação constitutiva com uma contribuição viscosa, proporcional à taxa de abertura efetiva e ao fator de energia viscosa,  $\zeta$ . De acordo com Yan (2011), o procedimento de aumento de carga é também muito importante para a modelação da zona coesiva. Na região de instabilidade o programa necessita de pequenos incrementos para permitir a boa modelação do comportamento instável. O método de “arc-length” parece ser

inferior ao método “Auto-Step”. De acordo com Yan (2011), o método “Auto-Step” converge consistentemente após a primeira falha.

### ***Modelos baseados na mecânica da fratura***

O programa de elementos finitos Marc-Mentat disponibiliza duas alternativas aos elementos coesivos para a modelação do fenómeno da delaminação em compósitos. A primeira consiste em utilizar uma análise de falha progressiva em que o material se comporta elasticamente até ao ponto de falha, que acontece quando se atinge um critério de falha. Existem vários critérios de falha dos materiais compósitos implementados: tensão máxima, deformação máxima, Tsai-Wu, Hoffman, Hill, Hashin e Puck. A progressão da delaminação pode ser simulada pela degradação de uma camada particular de elementos finitos.

A segunda alternativa baseia-se na utilização da técnica “Virtual Crack Closure Technique” (VCCT), proposta por Rybicki *et al.*, (1977). A VCCT baseia-se no princípio de que quando a fenda se propaga, a energia libertada no processo é igual ao trabalho requerido para fechar a fenda até ao seu comprimento original. Nas solicitações da fenda em Modos I, II e III as respetivas taxas de libertação de energia  $G_I$ ,  $G_{II}$  e  $G_{III}$ , podem ser calculadas a partir das tensões nodais na extremidade da fenda e dos deslocamentos relativos dos nós adjacentes, obtidos a partir de uma análise prévia de elementos finitos. As energias, associadas aos diferentes Modos, somam-se para obter uma energia equivalente. A propagação da fenda acontece quando a taxa de libertação de energia local atinge um valor crítico, isto é, quando  $G > G_c$ . Os valores de  $G_c$  devem ser determinados para Modo puro ou para Modo Misto, utilizando provetes adequados. A progressão da fenda pode fazer-se por re-malhagem automática ou por libertação de contacto colado ao longo das faces dos elementos. A versão 2013 do Marc-Mentat permite simular a progressão da fenda com re-malhagem automática do corpo com a nova frente de fenda, em geometrias 2D e 3D. Neste caso a propagação pode fazer-se em qualquer direção, utilizando-se um critério para identificar a direção de propagação em cada nó. Por outro lado, a progressão da fenda pode fazer-se através das faces dos elementos por separação automática de nós (“node splitting”). Finalmente, a interface onde se espera a propagação da fenda pode, também, ser simulada utilizando a opção “Glue” do programa. Neste caso, não há divisão de nós, pois na interface colada, os nós são originalmente definidos de modo separado. Uma vez que as duas partes do corpo estão

coladas, elas podem ser definidas com malhas não compatíveis, isto é, os nós não precisam de coincidir para que haja ligação entre as duas partes. A propagação só pode fazer-se ao longo das superfícies coladas, o que obriga o utilizador a definir o caminho de propagação. Após a libertação, um nó pode contactar a nova superfície, mas não cola, isto é, não volta ao seu estado anterior. Em elementos com nó intermédio, este liberta-se ao mesmo tempo que o correspondente nó de canto é libertado. Esta abordagem é eficiente em termos computacionais pois permite calcular  $G$  a partir de uma única análise. Necessita porém que se defina uma frente de fenda inicial.

Os modelos de VCCT implementados no programa Marc têm demonstrado capacidade para replicar resultados de delaminação obtidos com outros programas (Orifici, 2012) ou experimentalmente (Yan, 2011). Além disso, o Marc demonstrou ser computacionalmente mais eficiente do que o Abaqus na análise de delaminação pela VCCT (Orifici, 2012).



### 6.3. Modelo numérico

Neste trabalho foi utilizado o programa comercial de elementos finitos Marc-Mentat 2013 para desenvolver modelos numéricos de previsão da falha por delaminação em Modo I e Modo Misto I/II de provetes DCB e MMB, respetivamente.

#### 6.3.1. Geometrias

A figura 6.8 (a) mostra a geometria do provete DCB, sendo o modelo físico 2D considerado para simulação do ensaio ilustrado na figura 6.8 (b). O apoio inferior foi simulado fixando um ponto (A), enquanto a carga era aplicada no nó superior (B). O movimento horizontal de B foi restringido com um apoio móvel, conforme se ilustra, de modo a garantir que A e B se mantivessem na mesma direção vertical. O ensaio foi realizado em controlo de deslocamento, isto é, o deslocamento vertical do ponto B foi aumentando progressivamente. O comprimento inicial de fenda é de 45 mm, pelo que  $a_0/L=45/115=0,39$ , em que L é o comprimento do provete. Na literatura foram observados valores de  $a_0/L=22/70=0,31$  (Pereira, 2014).

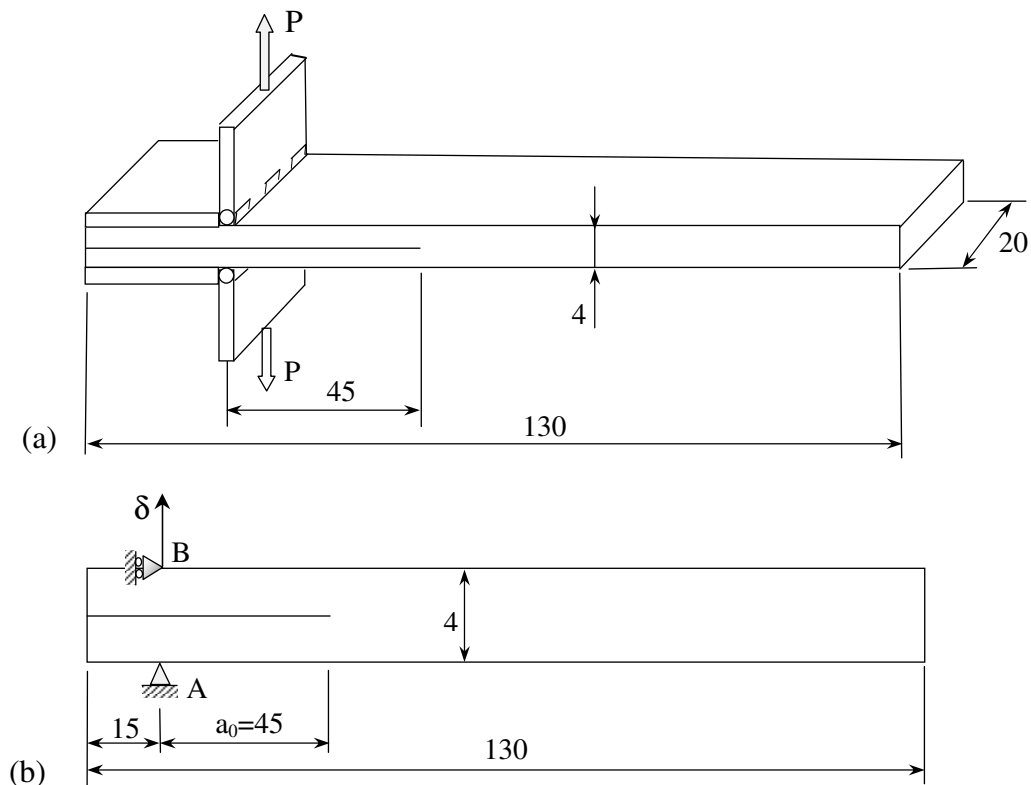


Figura 6.8. (a) Ensaio DCB; (b) Modelo físico (dimensões em mm).

Na figura 6.9 (a) é representada a geometria do ensaio MMB, a qual foi utilizada para o estudo da delaminação em Modo Misto I/II, enquanto na figura 6.9 (b) é representado o modelo físico considerado. O carregamento faz-se de modo pontual em A, produzindo abertura em C e compressão em B. O ponto D está fixo, enquanto o ponto E funciona como apoio móvel. A variação de  $c$  (comprimento entre as linhas de ação da carga,  $P$  e da carga de compressão,  $P_{II}$ ) permite controlar a relação entre os Modos I e II. A modelação da rótula C e fixação do apoio B foi realizada utilizando barras rígidas.

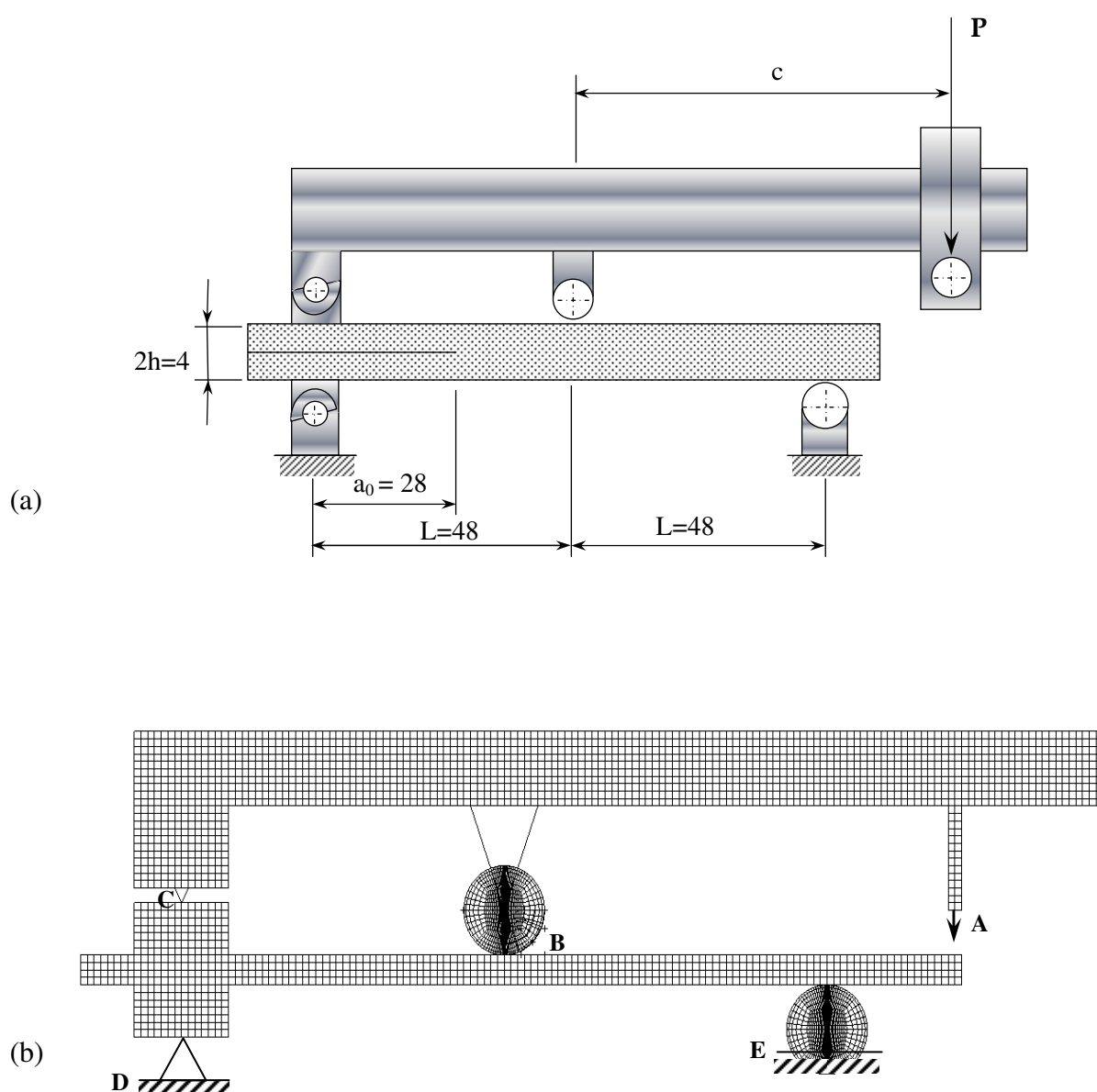


Figura 6.9. Ensaio MMB: (a) geometria; (b) modelo físico (dimensões em mm).

### 6.3.2. Malhas de elementos finitos

Os modelos físicos dos provetes foram implementados no programa Marc-Mentat 2013. Na figura 6.9 (b) pode ver-se a malha base considerada no provete MMB, composto de elementos planos isoparamétricos de 4 nós (lineares). No provete DCB foram também utilizados padrões regulares de malhas, com elementos quadrados ou retangulares. A malha base adotada no provete DCB consistia num padrão regular de elementos quadrados, com 4 elementos na direção da espessura, compreendendo 520 elementos isoparamétricos lineares (cada um com  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ) e 70 elementos de interface. Essa malha foi depois otimizada, nomeadamente no que diz respeito à dimensão dos elementos de interface. Os elementos de interface foram colocados ao longo do plano de delaminação, à frente da extremidade de fenda inicial, onde se esperava que ocorresse a propagação. Estes elementos têm 4 nós e uma espessura nula. A falha total de um elemento equivale a um aumento do comprimento de delaminação igual à dimensão do elemento. Numa primeira abordagem considerou-se somente uma camada de elementos coesivos, porém numa segunda fase consideraram-se 9 camadas de elementos coesivos, procurando simular as 9 interfaces existentes no compósito com 10 camadas de fibra. Na figura 6.10 mostra-se uma das malhas consideradas neste estudo, com 9 camadas de elementos coesivos. O efeito desta alteração foi mais significativo do que o esperado, tendo-se obtido variações de 12 % na energia dissipada pelo provete até um deslocamento de 60 mm.

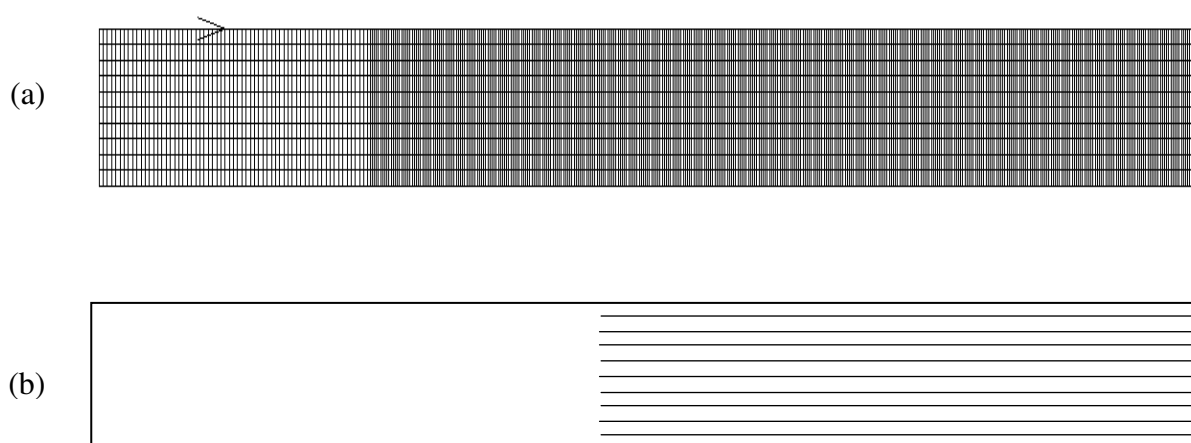


Figura 6.10. Provette DCB: (a) malha de elementos finitos: (b) elementos coesivos.

Nas figuras 6.11, 6.12 e 6.13 podem ver-se os efeitos da alteração dos valores de: taxa de libertação de energia  $G_c$ , deslocamento crítico  $\delta_c$ , e fator de decaimento exponencial  $q$ , respetivamente; nas curvas que caracterizam o modelo coesivo linear-exponencial. Para o amortecimento viscoso considerou-se o valor proposto por defeito no programa Marc-Mentat (0,005). O aumento de  $G_c$ , que corresponde à área localizada abaixo da curva da tensão equivalente versus o deslocamento relativo equivalente, faz subir a curva que caracteriza o dano, como seria de esperar. Para valores relativamente elevados do deslocamento  $\delta$ , as curvas são coincidentes, o que indica não haver efeito na dimensão da zona coesiva. A redução do deslocamento crítico altera substancialmente a curva de dano, promovendo a sua rotação. A alteração do fator de decaimento tem um efeito semelhante. Na literatura, são propostos valores de deslocamento máximo  $\delta_{\max}$ , da ordem de 0,02 mm a 0,05 mm para o modelo linear (Yan, 2011). Esta ordem de grandeza de valores de deslocamento máximo é bastante inferior à ordem de grandeza de valores propostos pelo modelo linear-exponencial. Nas diferentes curvas representadas a zona de crescimento linear, que caracteriza o comportamento elástico e reversível, é quase impercetível. A inclinação da curva na zona linear define a rigidez inicial dos elementos de interface, que deve ser bastante elevada.

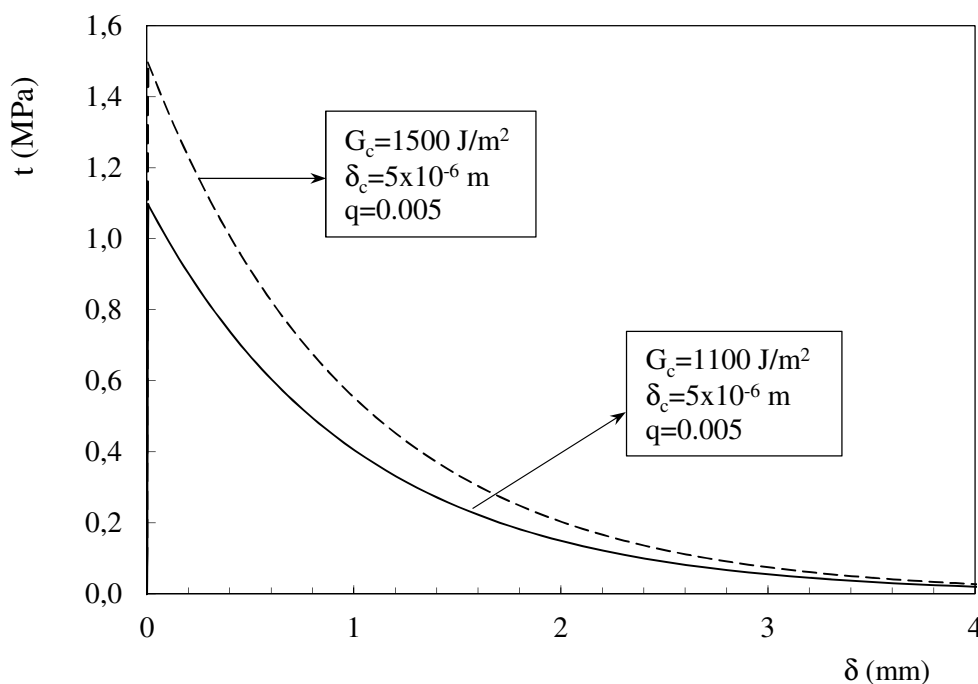
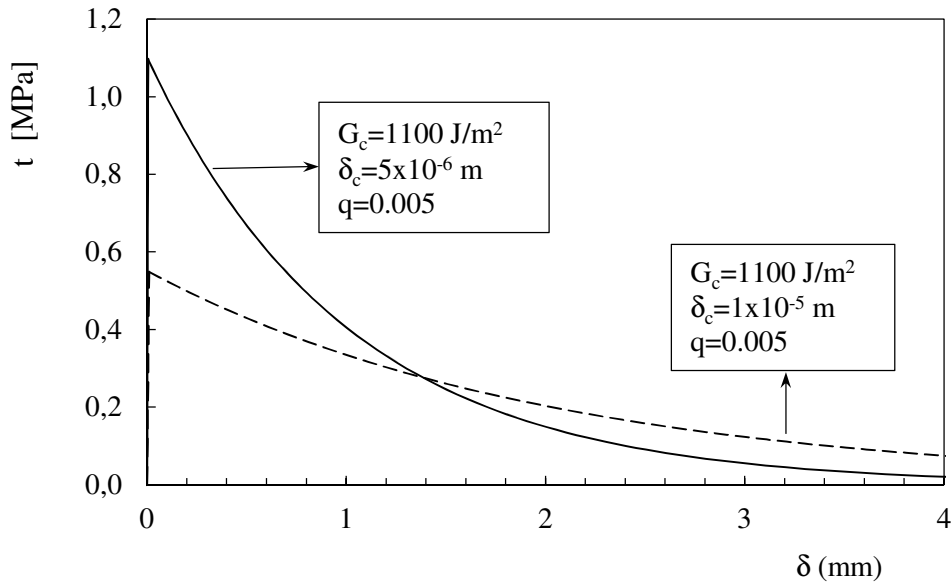
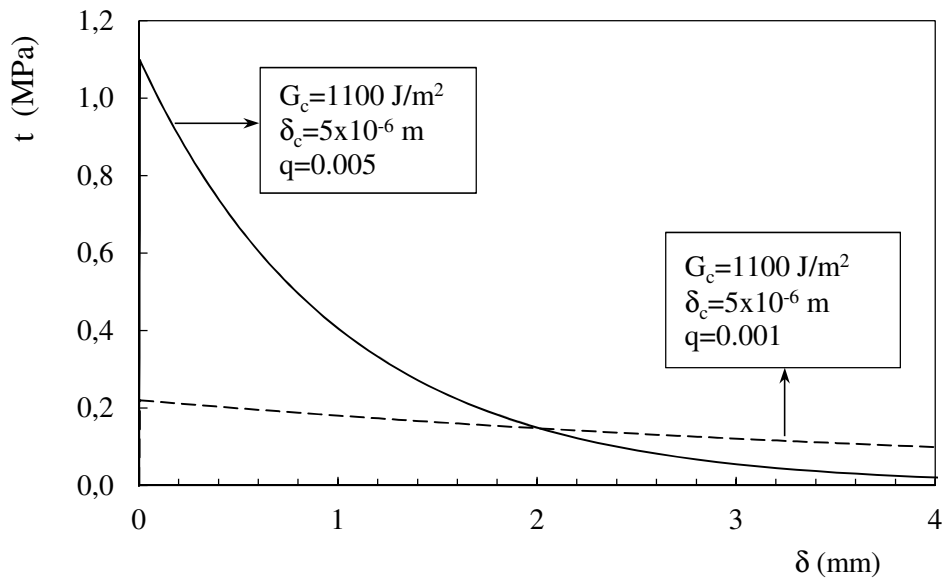


Figura 6.11. Modelo coesivo: efeito de  $G_c$ .

Figura 6.12. Modelo coesivo: efeito de  $\delta_c$ .Figura 6.13. Modelo coesivo: efeito de  $q$ .

### 6.3.3. Propriedades dos materiais

O compósito laminado foi considerado contínuo, homogêneo, ortotrópico e com comportamento linear elástico. As constantes elásticas são apresentadas na tabela 6.2, tendo sido obtidas pela utilização de uma técnica experimental de ressonância e de um modelo numérico multicamada com procedimentos descritos na secção 3.4. A técnica de ressonância

só permitiu obter as constantes elásticas no plano do laminado, tendo sido necessário recorrer ao modelo numérico para prever as restantes constantes elásticas. Pereira *et al.*, (2005) refere que as propriedades elásticas na direção da espessura continuam a ser um tópico de investigação, tendo considerado valores típicos de compósitos unidirecionais:  $E_{33}=8$  GPa,  $\nu_{13}=\nu_{23}=0,33$ ;  $G_{13}=G_{23}=3$  GPa.

Tabela 6.2. Constantes elásticas dos materiais compósitos.

$E_{11} = 20,8$ GPa	$G_{12} = 8,4$ GPa	$\nu_{12} = 0,58$
$E_{22} = 11,4$ GPa	$G_{13} = 2,5$ GPa	$\nu_{13} = 0,16$
$E_{33} = 9,6$ GPa	$G_{23} = 2,3$ GPa	$\nu_{23} = 0,25$

Na tabela 6.3 são apresentados os valores médios da taxa de libertação de energia para Modos I, II e Misto I/II, obtidos experimentalmente. A resistência à delaminação é maior em Modo II, o que era esperado (Davies, 1998; Brunner, 2008). A tensão limite para início da delaminação foi utilizada como parâmetro de verificação. Assim, considerando como valores extremos  $\sigma_u=10$  MPa e  $\sigma_u=100$  MPa, obtiveram-se para  $\delta_c$  valores na gama  $10^{-5}$  m a  $10^{-7}$  m, dependendo do valor considerado para  $q$ .

Tabela 6.3. Valores médios das taxas de libertação de energia.

Ensaio	c (mm)	$G_{II}/G$ (%)	$G_c$ (J/m <sup>2</sup> )
DCB	----	0	1104,2
MMB	137	16	1204,3
MMB	67	30	1222,9
MMB	47	44	1410,8
ENF	-	100	1960,1

#### **6.4. Otimização do modelo numérico**

As variáveis numéricas que afetam as previsões numéricas da delaminação são:

- (i) modelo de dano, (o Marc-Mentat disponibiliza os modelos coesivos, bilinear; exponencial e linear-exponencial);
- (ii) deslocamento crítico  $\delta_c$ , a partir do qual começa a ocorrer o dano irreversível;
- (iii) expoente de decaimento  $q$  (modelo linear-exponencial);
- (iv) malha de elementos finitos e particularmente a dimensão dos elementos coesivos;
- (v) tipo de elementos finitos (linear/quadrático), incluindo a ordem de integração.

Como parâmetros físicos podem identificar-se as variáveis ligadas à geometria e ao material. Os parâmetros geométricos do provete DCB são a espessura ( $t$ ) e a largura ( $w$ ) dos provetes, o comprimento inicial de fenda ( $a_0$ ) e a forma da fenda em modelos 3D. As propriedades dizem respeito ao laminado e à interface. O laminado tem um comportamento linear elástico e ortotrópico, caracterizado por constantes elásticas. A taxa crítica de libertação de energia, determinada experimentalmente, caracteriza a tenacidade da interface.

##### **6.4.1. Estudo de refinamento de malha**

A malha de elementos finitos é um dos parâmetros numéricos mais importantes. Malhas demasiado largas produzem erros significativos, enquanto que malhas muito refinadas podem tornar-se inoportáveis em termos numéricos sem produzirem melhorias significativas das previsões. Há pois normalmente uma gama dimensional ótima para os elementos finitos, que permite boas previsões com esforços numéricos aceitáveis. Assim, foi feito um estudo de refinamento da malha para otimizar a dimensão da malha, e em particular a dimensão dos elementos coesivos. Na figura 6.14 pode ver-se o efeito da dimensão longitudinal dos elementos coesivos nas curvas carga-deslocamento. O refinamento da malha faz baixar as curvas de um modo significativo, particularmente na zona da curva correspondente à progressão da fenda. Na fase inicial da curva até ao pico máximo de carga, correspondente à acumulação de dano na posição inicial da fenda, não se nota grande efeito. Além disso,

verificou-se que a alteração das curvas está relacionada com a dimensão dos elementos coesivos e não com a dimensão dos elementos sólidos na direção da espessura do provete.

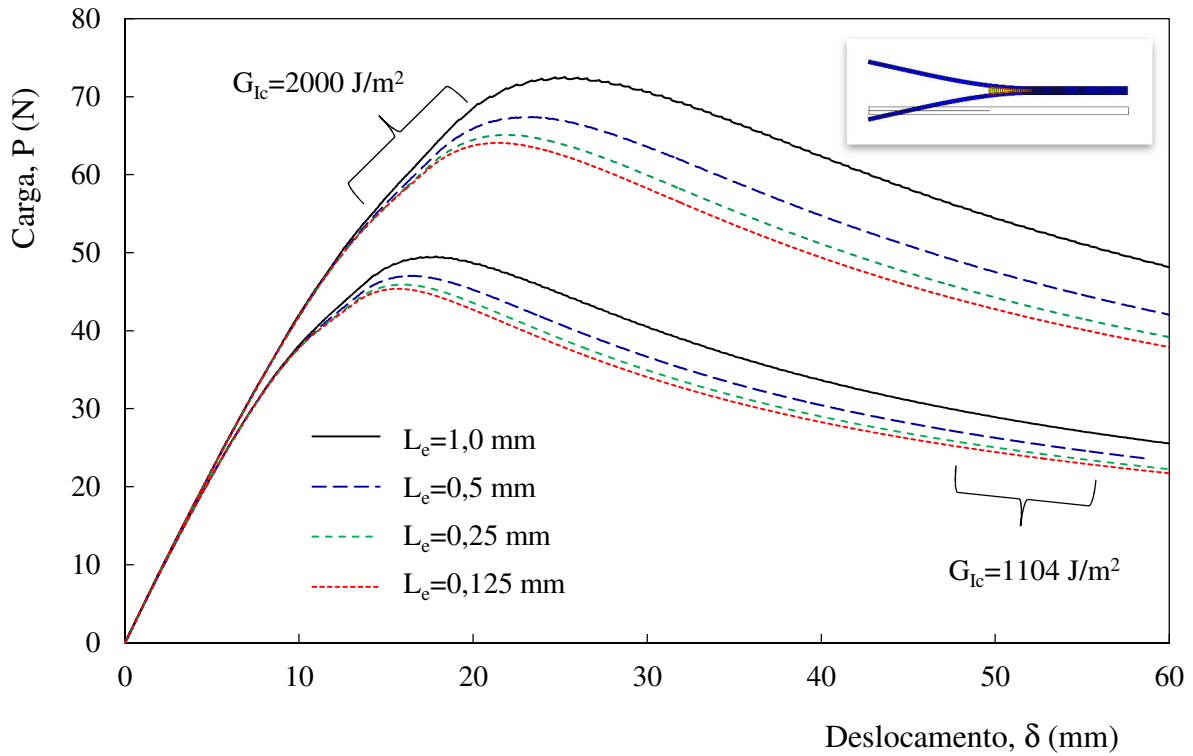


Figura 6.14. Efeito da malha nas curvas carga-deslocamento, ( $\delta_c=5 \times 10^{-7}$  m;  $q=0,01$ ;  $t=4$  mm;  $w=25$  mm;  $a_0=45$  mm).

Na figura 6.15 representa-se a energia dissipada no provete DCB até um deslocamento de 50 mm, em função do número de elementos na zona coesiva. É de referir que o eixo das ordenadas está bastante ampliado. Para  $G_{Ic}=1104$  J/m² a zona coesiva tinha uma dimensão de aproximadamente 7 mm, enquanto nas 4 malhas estudadas os elementos coesivos tinham comprimentos de 1, 0,5, 0,25 e 0,125 mm. Pode ver-se na figura 6.15 que há uma convergência da energia com o refinamento de malha. A variação de resultados entre 14 e 28 elementos na zona coesiva é de 1,9%. Foi feito um outro estudo de refinamento da malha para  $G_{Ic}=2000$  J/m², tendo-se observado tendências semelhantes. No entanto, o aumento de  $G_{Ic}$  parece aumentar as dificuldades de convergência. Com base nos resultados obtidos recomenda-se a utilização de malhas com cerca de 30 elementos na zona de dano. Isso corresponde a elementos coesivos com dimensão de cerca de 0,2 mm, o que está dentro da



gama de valores utilizados na literatura. De facto, Orifici (2012) propôs elementos de 0,5 mm na direção de propagação da delaminação, tendo-se baseado em estudos de refinamento da malha (Krueger, 1994, 2006). Bajurko considerou elementos de 0,125 mm na modelação de um provete DCB. Turon (2005) sugeriu para o ensaio DCB que os elementos devem ter no máximo 1 mm na direção de propagação. Turon (2005) sugeriu ainda que é possível utilizar malhas mais largas se a resistência dos elementos coesivos for reduzida. Alfano (2001) sugeriu que a redução da resistência não afeta a exatidão dos resultados e permite uma melhoria da convergência da análise.

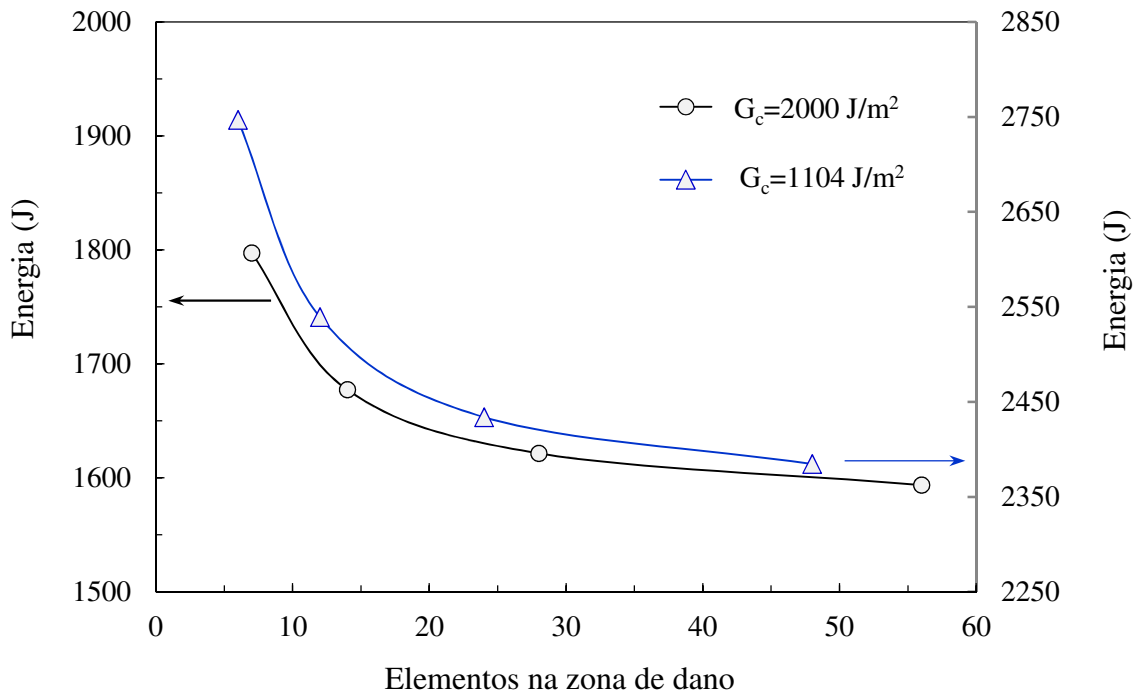


Figura 6.15. Efeito do número de elementos na zona coesiva,  
 $(\delta_c=5 \times 10^{-7} \text{ m}; q=0,01; t=4 \text{ mm}; w=25 \text{ mm}; a_0=45 \text{ mm})$ .

#### 6.4.2. Validação com resultados experimentais

As previsões numéricas foram comparadas com resultados experimentais, com vista à validação do procedimento numérico utilizado para simular a delaminação. Na figura 6.16 podem ver-se diferentes curvas obtidas pela variação dos parâmetros  $\delta_c$  e  $q$  dos elementos de interface. Verifica-se que a propagação é praticamente independente destes parâmetros, uma vez que as curvas são similares na zona de propagação da fenda. Isto é, a propagação da fenda

não depende do parâmetro  $\delta_c$  nem do parâmetro  $q$ . É na fase inicial de acumulação de dano que as diferenças se manifestam.

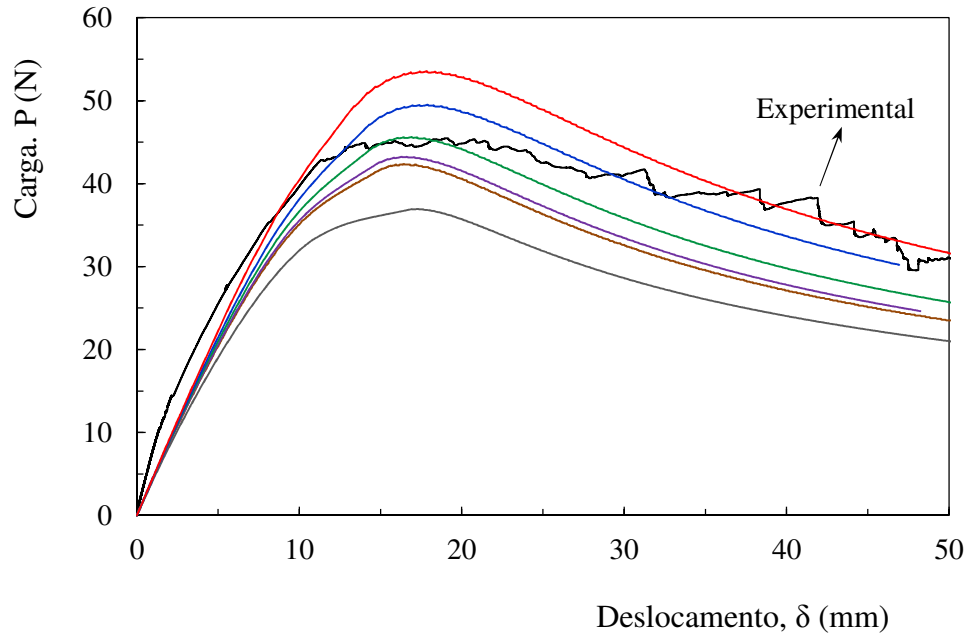


Figura 6.16. Curvas carga-deslocamento para diferentes parâmetros do modelo coesivo, ( $G_{Ic}=1104 \text{ J/m}^2$ ;  $t=4 \text{ mm}$ ;  $w=25\text{mm}$ ;  $a_0=45\text{mm}$ ).

Os valores de  $\delta_c$  e  $q$ , foram utilizados como parâmetros de ajustamento aos resultados experimentais. Esta é uma prática corrente na literatura em materiais para os quais é difícil obter a tensão de rotura. No caso de materiais contínuos, como por exemplo, osso ou madeira, é viável considerar que a tensão de rotura obtida em ensaios de tração é igual à tensão de rotura na extremidade da fenda. No entanto, em interfaces não é fácil determinar o valor da tensão de rotura. Assim, esta é usada como parâmetro de ajustamento utilizando uma abordagem de engenharia inversa. É ainda possível balizar os valores da tensão de rotura, dentro de valores fisicamente realistas. A equação 6.14 ( $t_c = 2qG_c / (\delta_c (q + 2))$ ) permite obter a carga de rotura em função dos parâmetros  $G_{Ic}$ ,  $\delta_c$  e  $q$ .

A energia dissipada até um deslocamento de 50 mm prevista numericamente foi comparada com o valor experimental, com vista a identificar os valores ótimos de  $\delta_c$  e  $q$ . Os valores obtidos foram  $\delta_c=5 \times 10^{-7} \text{ m}$  e  $q=0,01$  porém, podem existir outros pares de valores a

permitir um bom ajustamento de resultados. Por outras palavras, a determinação de  $\delta_c$  e  $q$ , que é efetuada pela minimização da diferença entre as curvas carga-deslocamento numérica e experimental não garante a unicidade da solução. Os parâmetros obtidos conduzem a uma tensão de rotura  $t_c=22$  MPa, que é um valor fisicamente realista. Na figura 6.17 é apresentada uma comparação entre as previsões numéricas e os resultados experimentais. Verifica-se uma boa concordância, embora exista alguma diferença no valor da carga máxima.

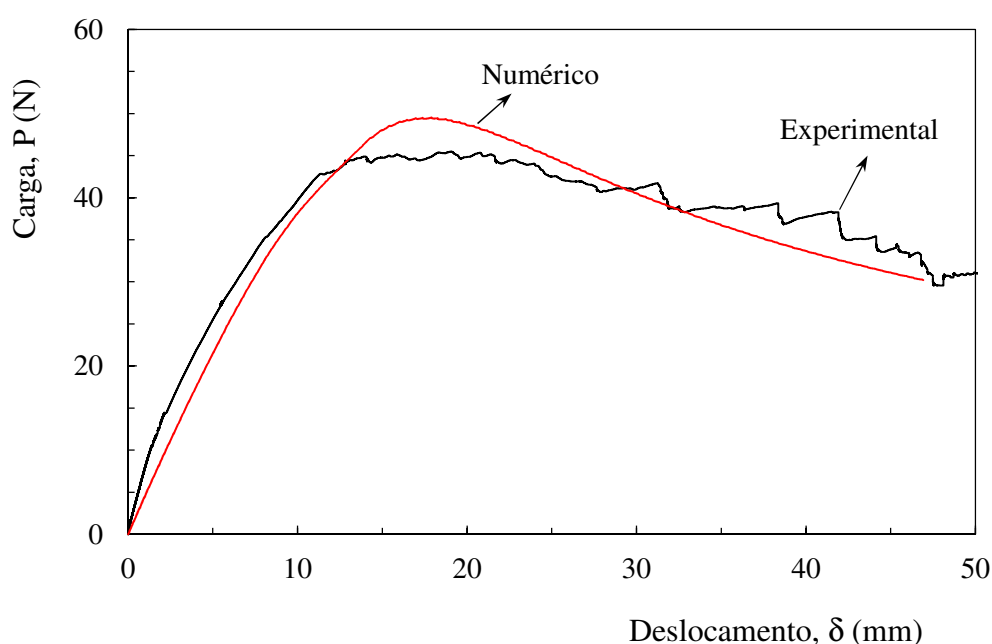


Figura 6.17. Carga-deslocamento: previsões numéricas versus resultados experimentais, ( $G_{Ic}=1104$  J/m<sup>2</sup>;  $\delta_c=5\times 10^{-7}$  m;  $q=0,01$ ;  $L_{ec}=0,25$  mm;  $t=4$  mm;  $w=25$  mm;  $a_0=45$  mm).

A validação do modelo numérico foi também realizada por comparação da progressão da fenda obtida numericamente com os valores medidos experimentalmente, a qual se pode observar na figura 6.18. O comprimento inicial de fenda é de 45 mm, conforme referenciado na figura 6.8. A progressão de fenda começou a ocorrer para um deslocamento de aproximadamente 12 mm, tendo a partir daí uma variação linear. Observa-se uma excelente concordância entre as previsões numéricas e os resultados experimentais, o que indica um bom desempenho do modelo numérico. Numericamente considerou-se que a fenda inclui os elementos que já colapsaram totalmente, pelo que a zona de dano não foi incluída no

comprimento de fenda. Este procedimento está de acordo com a literatura da especialidade (Dávila *et al.*, 2009).

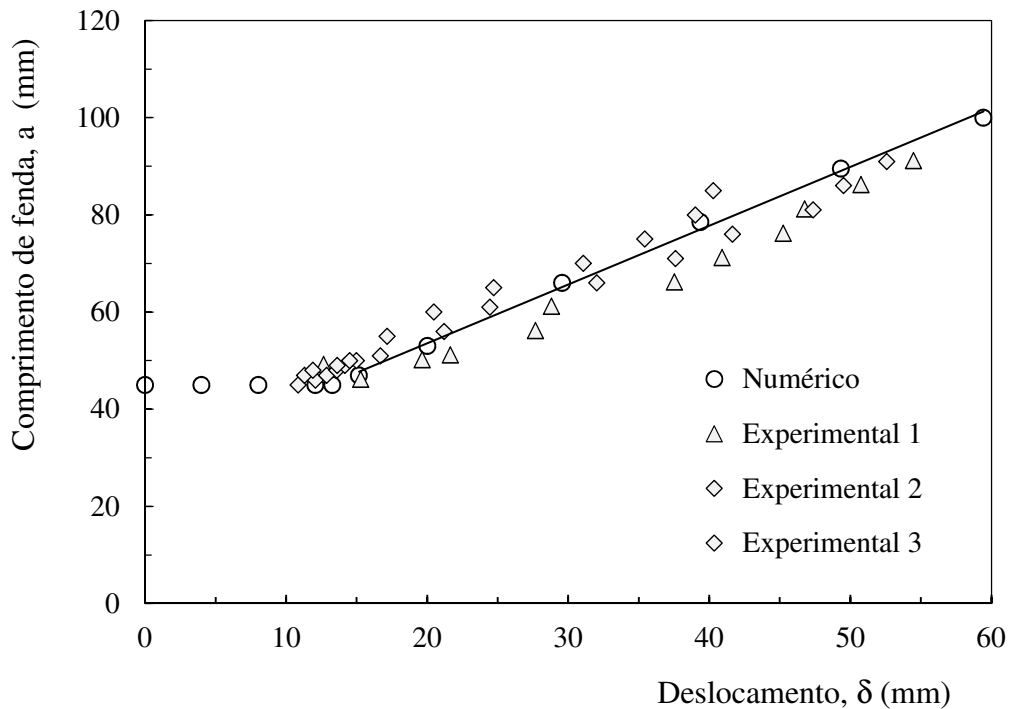


Figura 6.18. Comprimento de fenda: previsões numéricas versus resultados experimentais, ( $G_{Ic}=1104 \text{ J/m}^2$ ;  $\delta_c=5 \times 10^{-7} \text{ m}$ ;  $q=0,01$ ;  $L_{ec}=0,25 \text{ mm}$ ;  $t=4 \text{ mm}$ ;  $w=25 \text{ mm}$ ;  $a_0=45 \text{ mm}$ ).

## 6.5. Resultados numéricos

### 6.5.1. Curvas típicas do ensaio DCB

Na figura 6.19 comparam-se as curvas carga-deslocamento obtidas com e sem elementos coesivos. Quando se utilizam somente elementos sólidos no modelo numérico, existe um comportamento linear elástico, que depende das propriedades elásticas e da geometria do provete (espessura, largura, comprimento total e comprimento inicial de fenda). Quando se utilizam elementos coesivos, há um afastamento relativamente ao comportamento elástico ainda na fase ascendente da curva, que é devido à acumulação de dano na frente da extremidade da fenda. O pico de carga corresponde aproximadamente ao início de propagação da fenda e toda a parte descendente da curva está relacionada com essa propagação. Em osso cortical de bovino, Pereira *et al.*, (2104) obtiveram experimentalmente curvas com fase

descendente praticamente inexistente, o que indica um material com comportamento frágil, isto é, sem progressão de dano. No compósito laminado fibra de vidro/epóxico em estudo observou-se uma progressão da fenda, a qual foi quantificada experimentalmente.

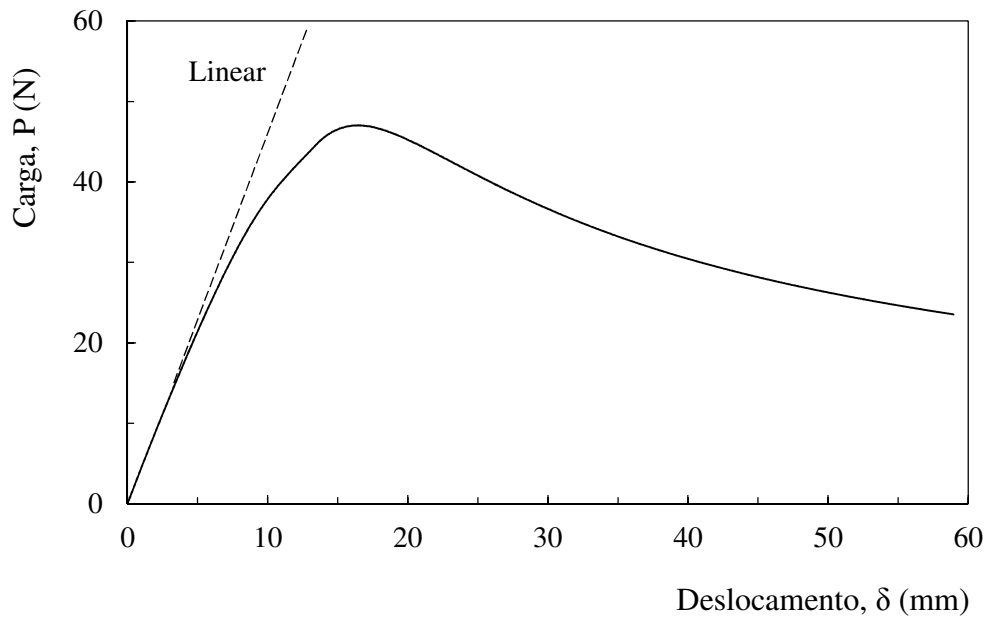


Figura 6.19. Curva típica carga-deslocamento,  
( $G_{Ic}=1104 \text{ J/m}^2$ ;  $\delta_c=5 \times 10^{-7} \text{ m}$ ;  $q=0,01$ ;  $L_{ec}=0,25 \text{ mm}$ ;  $t=4 \text{ mm}$ ;  $w=25 \text{ mm}$ ;  $a_0=45 \text{ mm}$ ).

Na figura 6.20 (b) representa-se o dano em função da distância à posição inicial da frente de fenda. São apresentadas 4 curvas, que correspondem aos pontos indicados na figura 6.20 (a). Nesta figura, a seta indica o início da propagação de fenda, o qual ocorre ligeiramente antes do pico de carga. À frente da fenda existe uma zona de processo que inclui os elementos coesivos onde existe dano. Essa zona é indicada na figura 6.20 (b) para uma das curvas, tendo uma dimensão de aproximadamente 7 mm para os parâmetros coesivos utilizados. A progressão do dano não altera a dimensão da zona de processo nem a distribuição de dano à frente da fenda. Pode considerar-se que a extremidade da fenda está na posição onde começa o dano, conforme se indica para a curva, c. Assim, a zona de dano não foi incluída no comprimento de fenda. Também se observou que o refinamento da malha não altera a dimensão da zona de processo nem a distribuição de dano nessa zona. Foi ainda estudado o efeito da taxa crítica de libertação de energia e verificou-se que o aumento de  $G_{Ic}$  de 1104

para  $2000 \text{ J/m}^2$  reduziu a zona de processo de 7 mm para 6 mm. Na literatura é possível encontrar várias referências à dimensão da zona de dano. Por exemplo, Pereira *et al.*, (2014) referem que em osso cortical de bovino a zona de dano é bastante extensa.

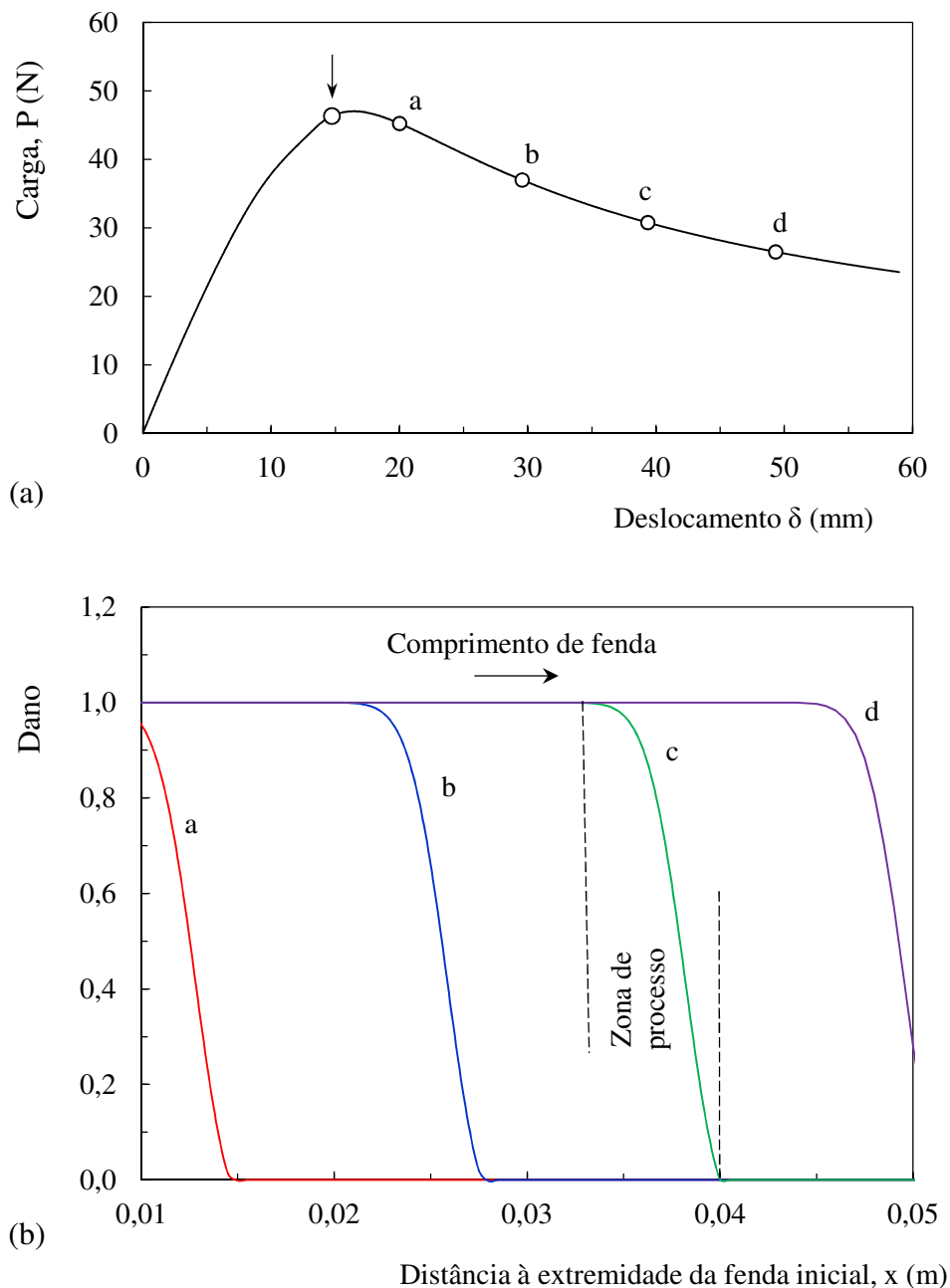


Figura 6.20. Zona de dano na frente da fenda: (a) posição na curva  $P$ - $\delta$ ; (b) dano nos elementos coesivos, ( $L_{ec}=0,5 \text{ mm}$ ;  $G_c=1104 \text{ J/m}^2$ ;  $\delta_c=5 \times 10^{-7} \text{ m}$ ;  $q=0,01$ ,  $t=4 \text{ mm}$ ,  $a_0=45 \text{ mm}$ ).

Na figura 6.21 é representada a evolução de dano com o deslocamento na zona de aplicação da carga. Há uma primeira fase de carregamento em que a fenda se mantém imóvel mas em que o dano se vai acumulando à sua frente. Após se atingir o início da propagação da fenda, esta vai crescendo linearmente em função do deslocamento. O aumento da taxa crítica de libertação de energia retarda o início da propagação da fenda. A velocidade de crescimento é também menor e assim, para cada deslocamento imposto ao provete, o comprimento de fenda diminui com  $G_{Ic}$ , como era previsível.

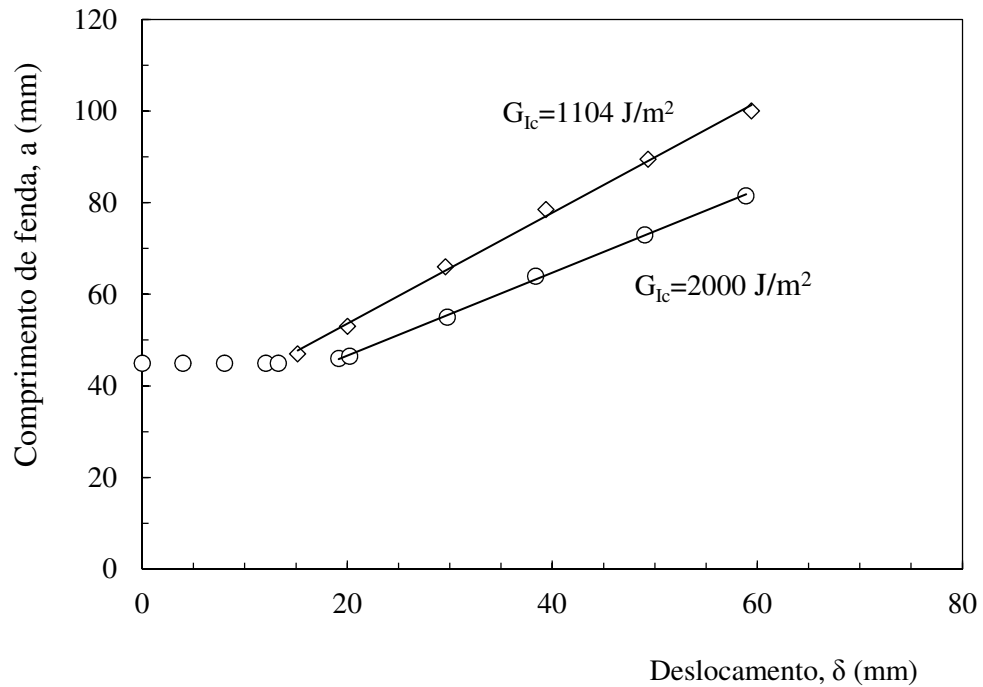


Figura 6.21. Propagação da fenda, ( $L_{ec}=0,5 \text{ mm}$ ;  $\delta_c=5 \times 10^{-7} \text{ m}$ ;  $q=0,01$ ;  $t=4 \text{ mm}$ ;  $a_0=45 \text{ mm}$ ).

### 6.5.2. Análise dimensional

Como já foi referido, são vários os parâmetros físicos que afetam a delaminação nos provetes DCB. Assim, é de interesse proceder a uma análise dimensional para facilitar a comparação de resultados e reduzir o número de variáveis.

Como variáveis independentes é possível identificar:  $t$  (espessura do provete),  $w$  (largura do provete),  $L$  (comprimento do provete),  $a_0$  (comprimento inicial de fenda),  $E_i$  (propriedade elástica do laminado),  $G_{Ic}$  (taxa crítica de libertação de energia),  $\delta_c$

(deslocamento crítico a partir do qual se inicia o dano) e  $q$  (expoente de decaimento do modelo linear-exponencial). Como variáveis dependentes podem identificar-se:  $K_0$  (rigidez inicial do provete, sem dano),  $\delta_i$  (deslocamento correspondente ao início de propagação,  $P_i$  (carga aplicada no início da propagação de fenda),  $P_{\max}$  (carga máxima suportada pelo provete),  $a$  (comprimento de fenda),  $L_{zd}$  (comprimento da zona coesiva),  $E_{50}$  (energia dissipada até um deslocamento de 50 mm),  $E_{\text{tot}}$  (energia total dissipada pelo provete) e  $da/d\delta$  (velocidade de propagação de fenda). Tendo em conta a sua relevância para o fenómeno, consideraram-se como variáveis primárias a espessura do provete e o módulo de elasticidade na direção longitudinal ( $t$  e  $E_{xx}$ ). Assim, podem definir-se as seguintes variáveis adimensionais:

$$\frac{W}{t}, \frac{L}{t}, \frac{a_0}{t}, \frac{G_{Ic}}{E_{xx}t} \quad (6.16)$$

$$\frac{K_0}{E_{xx}t}, \frac{\delta_i}{t}, \frac{P_i}{E_{xx}t^2}, \frac{P_{\max}}{E_{xx}t^2}, \frac{a}{t}, \frac{L_{zd}}{t}, \frac{da}{d\delta}, \frac{E_{50}}{E_{xx}t^3} \quad (6.17)$$

As curvas mais usuais em estudos envolvendo o provete DCB são a carga versus o deslocamento de abertura de fenda e  $G_{Ic}$  versus comprimento de fenda (curva R) (Pereira *et al.*, 2005; Moura *et al.*, 2006; Pereira, 2006, Silva *et al.*, 2014). Dâmaso (2009) estudou ligações coladas mistas de madeira/compósito, tendo apresentado curvas de carga versus o comprimento de fenda e a resposta elástica para diferentes comprimentos de fenda inicial. Por outro lado, Avilés e Carlsson (2008) representaram  $G/P^2$  versus o comprimento de fenda, em que  $P$  é a carga aplicada. A utilização de variáveis adimensionais é porém pouco usual na literatura. No entanto, Dávila *et al.*, (2009) introduziram um parâmetro adimensional expresso por:

$$\eta = \frac{a_0}{L_{zp}} \quad (6.18)$$

em que  $a_0$  representa o comprimento inicial da fenda e  $L_{zp}$  corresponde ao comprimento da zona de processo.



Para valores de  $\eta$  inferiores a 5 o dano será do tipo dúctil, com muitas pontes de fibras, (“fibre bridging”) enquanto que para  $\eta$  superior a 100 será do tipo frágil.

### 6.5.3. Análise de sensibilidade

Procedeu-se a uma análise de sensibilidade relativamente aos parâmetros numéricos e físicos, procurando perceber quais destes têm mais influência nas previsões numéricas. É sobre esses parâmetros com maior relevância que deve incidir a maior atenção. A sensibilidade adimensional foi definida como sendo:

$$\Delta y = \frac{\partial y}{\partial x} / \frac{y}{x} \quad (6.19)$$

De referir que uma sensibilidade de 0,5 indica que uma variação de 1% em  $x$  corresponde a uma variação de 0,5% em  $y$  (Tortorelli, 1994). Os parâmetros tomados como referência foram:  $G_{Ic}=1104 \text{ J/m}^2$ ,  $\delta_c=5 \times 10^{-7} \text{ m}$ ,  $q=0,01$ ,  $L_{cc}=0,25 \text{ mm}$  (dimensão dos elementos coesivos). Além disso, foi considerada uma espessura de 4 mm para os provetes DCB e um comprimento inicial de fenda de 45 mm. De notar ainda que tendo em conta que a zona coesiva tem uma dimensão de 7 mm, há 28 elementos coesivos na zona de dano.

Na figura 6.22 podem ver-se alguns dos resultados obtidos. Os parâmetros independentes representados são as propriedades dos elementos coesivos ( $G_{Ic}$ ,  $\delta_c$ ,  $q$ ), os parâmetros geométricos (espessura do provete,  $t$ , e o comprimento inicial de fenda,  $a_0$ ) e o módulo de elasticidade longitudinal do compósito laminado ( $E_{xx}$ ). Os parâmetros dependentes considerados na análise de sensibilidade foram a rigidez do provete no início do carregamento ( $K_0$ ), o deslocamento correspondente ao início de propagação de fenda ( $\delta_i$ ), a velocidade de propagação de fenda ( $da/d\delta$ ) e a energia total dissipada pelo provete ( $E_{total}$ ). A espessura do provete é o parâmetro mais relevante, seguida do comprimento inicial de fenda. Além disso, a rigidez inicial depende da rigidez do compósito. O deslocamento de início de propagação da fenda depende muito do expoente de decaimento  $q$  e a energia total dissipada depende significativamente de  $G_{Ic}$ . Em relação às propriedades ortotrópicas do compósito laminado, verificou-se que o módulo de elasticidade longitudinal é sem dúvida a propriedade mais relevante, observando-se ainda assim uma pequena influência de  $G_{xy}$  e  $\nu_{xy}$ , sendo a direção  $z$  a

da largura do provete (resultados não apresentados). O tamanho da zona de dano é fortemente influenciado pelos parâmetros  $\delta_c$  e  $q$ , mas  $G_{Ic}$  tem uma influência reduzida.

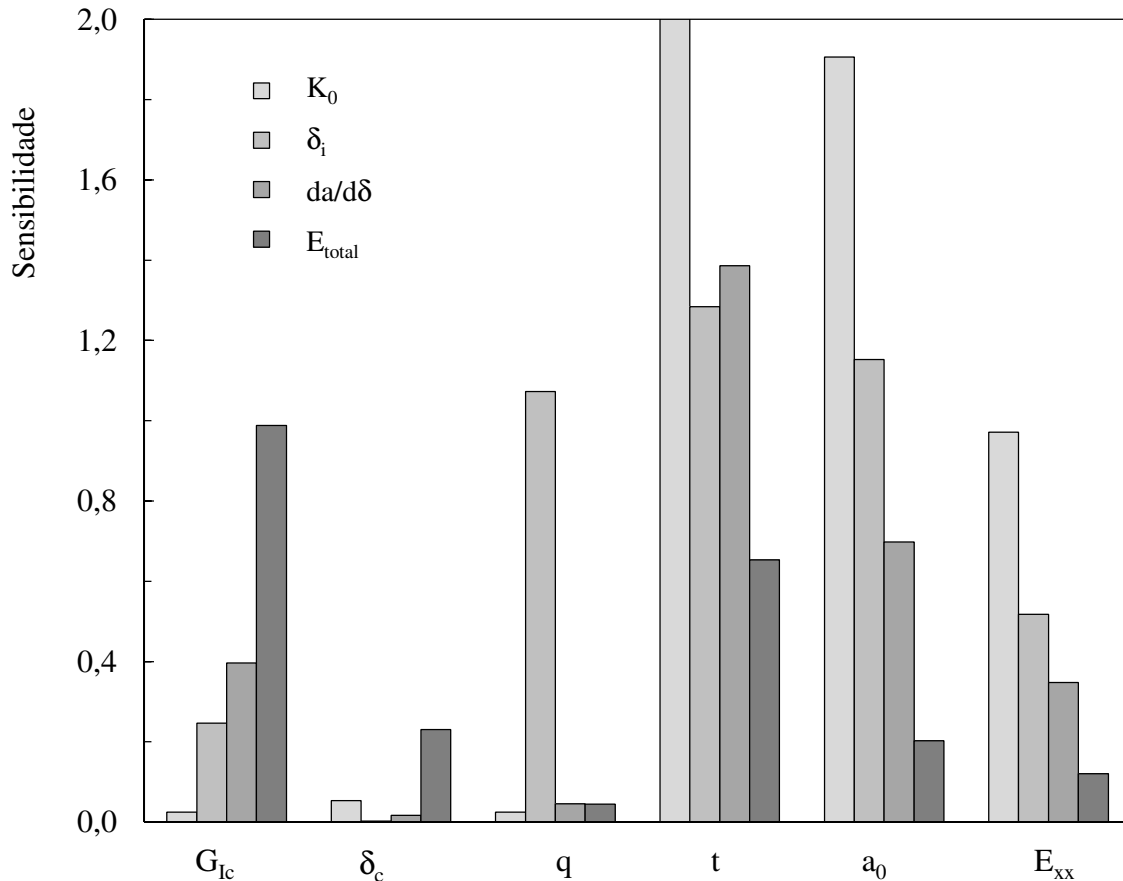


Figura 6.22. Sensibilidade adimensional, ( $G_{Ic}=1104 \text{ J/m}^2$ ;  $\delta_c=5 \times 10^{-7} \text{ m}$ ;  $q=0,01$ ;  $Lec=0,25 \text{ mm}$ ;  $t=4 \text{ mm}$ ;  $w=25 \text{ mm}$ ;  $a_0=45 \text{ mm}$ ).

#### 6.5.4. Efeito da espessura

Como referido na secção 6.5.3 a espessura dos provetes é tida como um dos parâmetros de maior influência nas previsões numéricas da delaminação. Na figura 6.23 são mostradas as curvas carga-deslocamento para diferentes espessuras de provete. Verifica-se que o pico aumenta com a espessura, isto é, a carga máxima suportada pelo provete aumenta, como era previsível. Por outro lado, a energia total dissipada aumenta com a diminuição da espessura.

Estes dois parâmetros (carga máxima e a energia dissipada) variam linearmente com a espessura do compósito laminado.

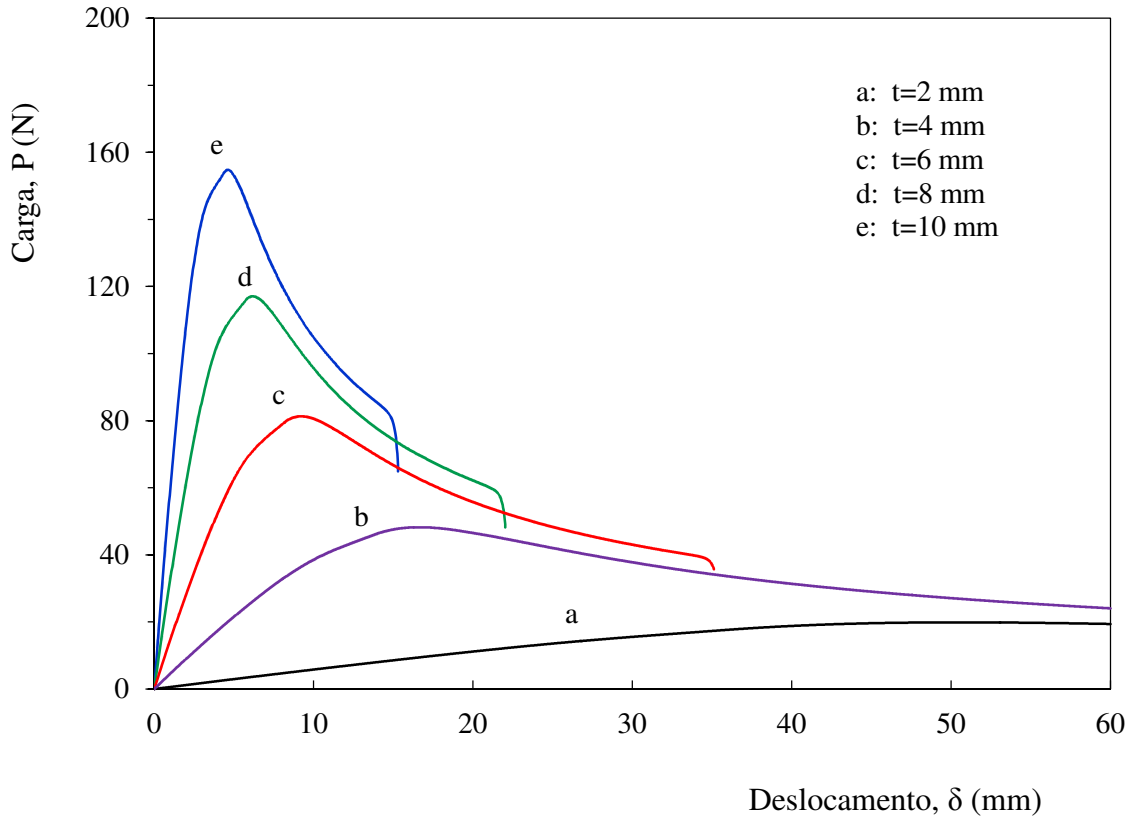


Figura 6.23. Efeito da espessura nas curvas carga-deslocamento, ( $L_{cc}=0,25$  mm;  $G_c=1104$  J/m<sup>2</sup>;  $\delta_c=5\times 10^{-7}$  m;  $q=0,01$ ;  $a_0=45$ mm).

Na figura 6.24 (a) é representado o efeito da espessura, no dano observado nos elementos coesivos. Pode ver-se que o aumento de espessura incrementa significativamente a dimensão da zona de dano ( $S_{cz}$ ). Para uma espessura de 2 mm do laminado a zona de dano tem um comprimento de 4 mm, enquanto que para uma espessura de 10 mm a zona de dano é de 13,75 mm. A variação entre estes dois extremos é linear, conforme se pode observar na figura 6.24 (b). Por outro lado, o comprimento da zona de dano foi adimensionalizado pela espessura do compósito laminado ( $S_{cz}/t$ ), como se pode ver ainda na figura 6.24 (b). Pode ver-se que o comprimento da zona de dano adimensionalizado,  $S_{cz}/t$  diminui com a espessura passando de 2 para 1,375 quando a espessura do laminado aumenta de 2 para 10 mm. Autores como

Dourado *et al.*, (2014) também observaram um incremento na zona de dano com o aumento da espessura dos provetes.

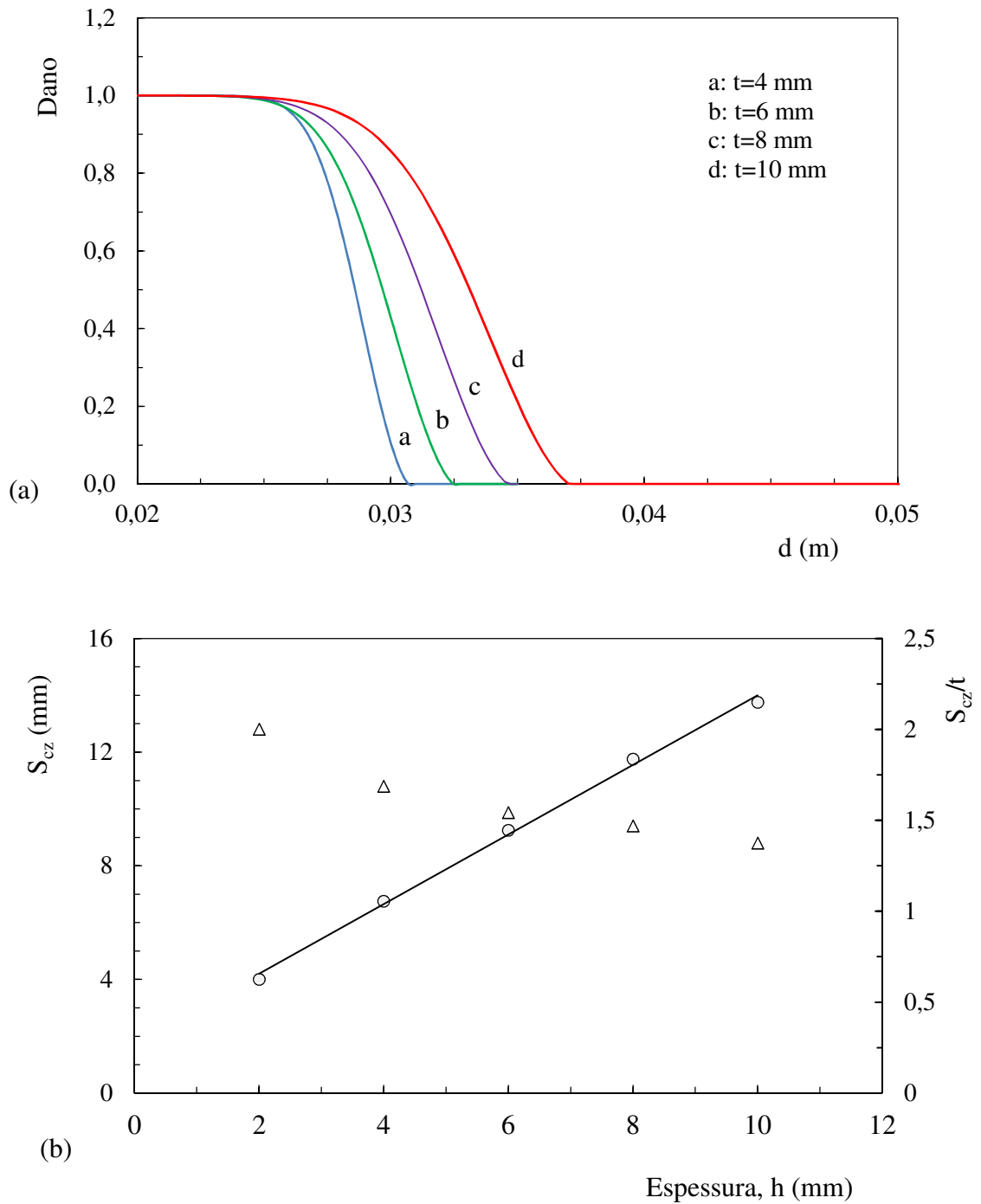


Figura 6.24. Efeito da espessura na dimensão da zona de dano, ( $L_{ec}=0,25$  mm;  $G_{Ic}=1104$  J/m<sup>2</sup>;  $\delta_c=5\times 10^{-7}$  m;  $q=0,01$ ;  $a_0=45$ mm).

Na figura 6.25 pode observar-se o efeito da espessura na propagação de fenda. Como já foi referido, o aumento de espessura provoca um aumento de rigidez. Esse aumento faz com que a propagação da fenda se inicie para deslocamentos impostos mais baixos e por outro lado, conduz a velocidades de propagação mais elevadas. De facto, a inclinação das retas aumenta linearmente com a espessura. Também a carga aplicada quando se dá o início da propagação aumenta linearmente com a espessura. Como já foi referido, a extremidade da fenda foi definida como o ponto da zona de dano que é incapaz de sustentar cargas por ter atingido o dano total (Dávila *et al.*, 2009).

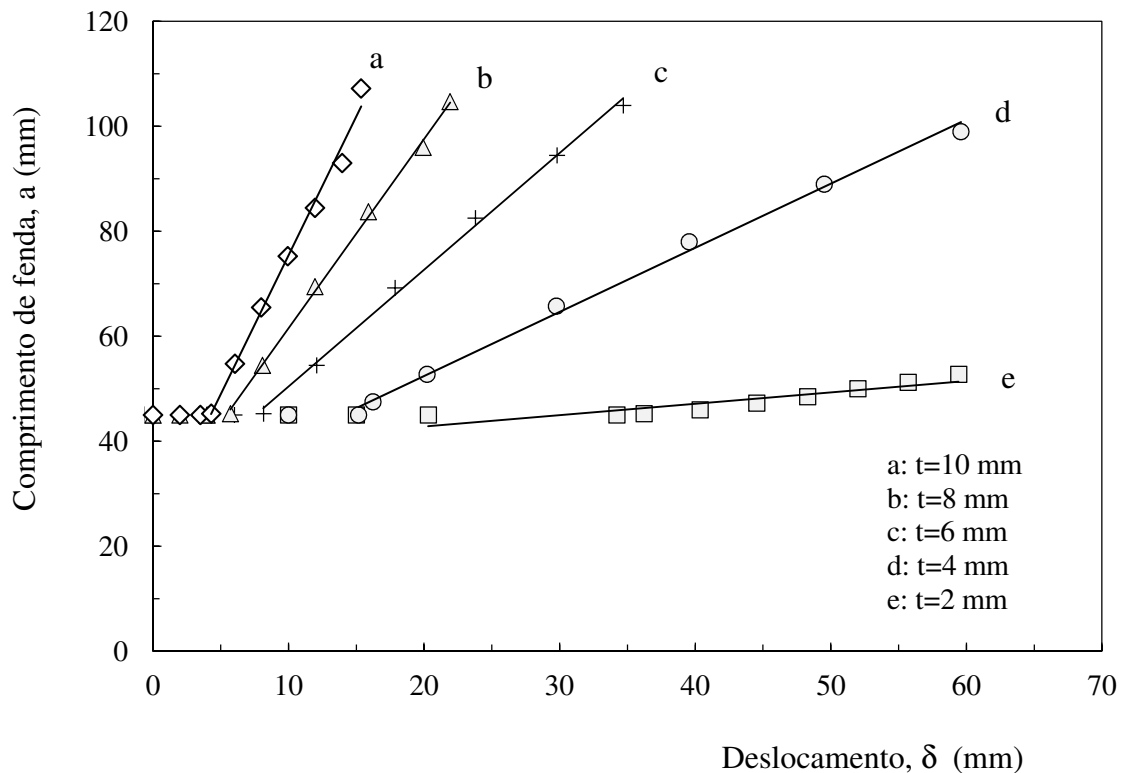


Figura 6.25. Efeito da espessura no comprimento de fenda,  
( $L_{ec}=0,25$  mm;  $G_{lc}=1104$  J/m<sup>2</sup>;  $\delta_c=5 \times 10^{-7}$  m;  $q=0,01$ ,  $a_0=45$ mm).

### 6.5.5. Efeito do comprimento inicial de fenda

Outro parâmetro geométrico bastante influente é o comprimento inicial de fenda  $a_0$ . Na figura 6.26 (a) comparam-se as curvas carga-deslocamento obtidas para três comprimentos iniciais de fenda. A rigidez inicial do provete é bastante alterada, como seria de esperar, diminuindo

significativamente com o aumento de  $a_0$ . Além disso, este parâmetro não tem qualquer efeito sobre a dimensão da zona de dano à frente da fenda, tendo-se registado sempre um comprimento de 6,75 mm. Na figura 6.26 (b) é mostrada a evolução da fenda em que se pode observar que o seu início de propagação acontece para deslocamentos superiores quando  $a_0$  aumenta. No entanto, a velocidade de progressão do dano é bastante semelhante.

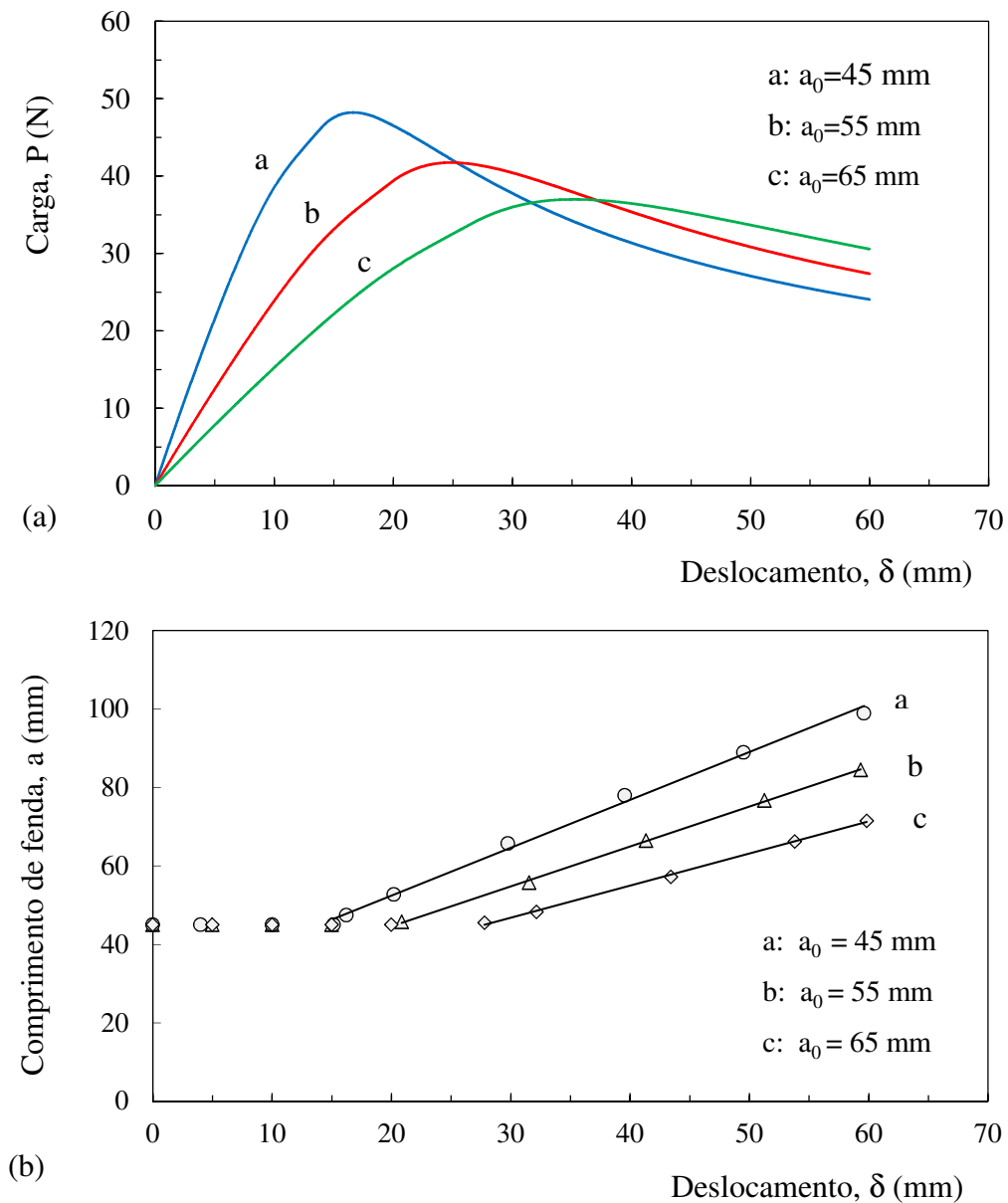


Figura 6.26. Efeito do comprimento inicial de fenda: (a) carga-deslocamento; (b) propagação de fenda, ( $L_{ec}=0,25$  mm;  $G_{Ic}=1104$  J/m<sup>2</sup>;  $\delta_c=5 \times 10^{-7}$  m;  $q=0,01$ ;  $t=4$  mm).

### 6.5.6. Efeito do estado de tensão

Em modelos 2D, o estado de tensão é um dos parâmetros físicos a ter em conta. Na figura 6.27 são comparadas as curvas carga-deslocamento obtidas em estado plano de deformação e estado plano de tensão. Pode observar-se que o estado de tensão tem um efeito reduzido nas curvas tensão-deformação. A energia até 50 mm de deslocamento varia de 2009 N.mm em deformação plana para 1975 N.mm em tensão plana, a que corresponde uma variação de apenas 1,7%.

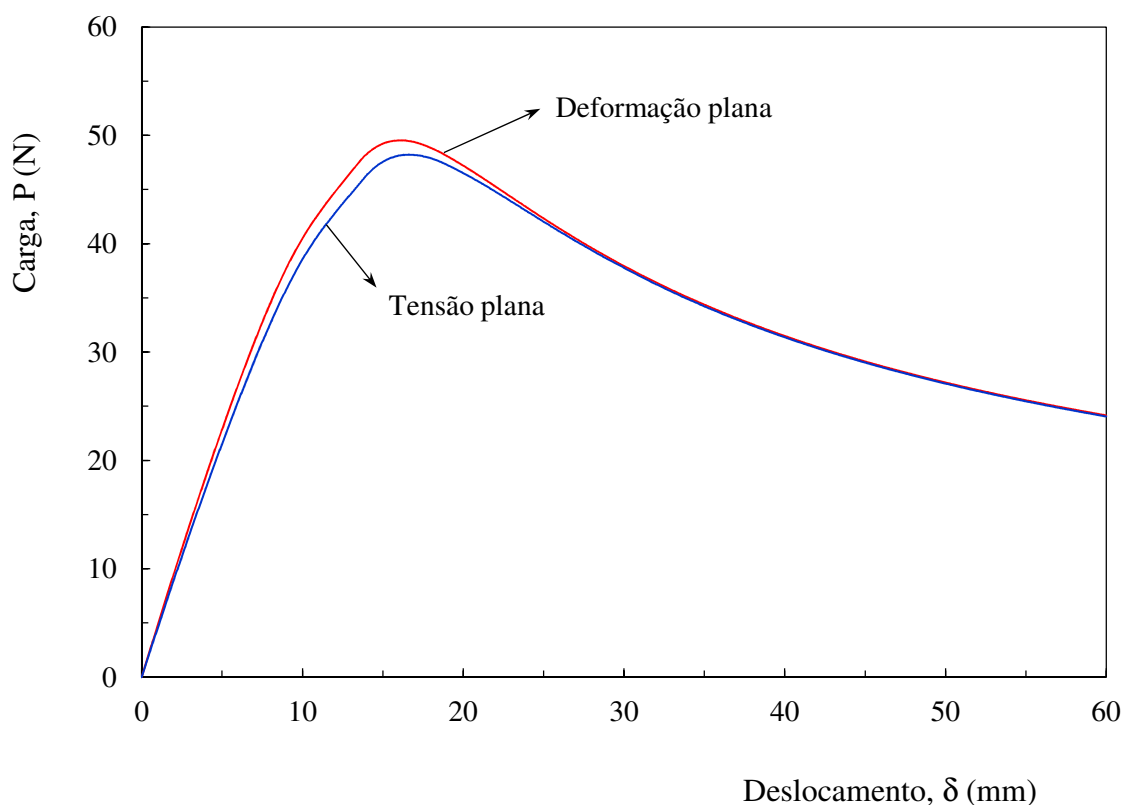


Figura 6.27. Efeito do estado de tensão,  
( $L_{ec}=0,25$  mm;  $G_{Ic}=1204$  J/m<sup>2</sup>;  $\delta_c=5\times 10^{-7}$  m;  $q=0,01$ ;  $t=4$  mm;  $a_0=45$ mm).

### 6.5.7. Acumulação e propagação de dano

Pretende-se agora analisar separadamente as diferentes fases de dano do provete DCB. Na fase inicial do carregamento, o provete DCB apresenta um comportamento elástico, conforme se pode ver na figura 6.19. A rigidez inicial  $K_0$ , definida como sendo o inverso da flexibilidade (“compliance”)  $C$ , foi calculada numericamente.

Na literatura existe uma equação para avaliar a flexibilidade (Yoshihara and Kawamura, 2006), expressa por:

$$C = \frac{1}{K_0} = \frac{\delta}{P} = \frac{8a^3}{E_{xx} W t^3} \quad (6.20)$$

Esta equação foi colocada numa versão adimensional utilizando as variáveis indicadas nas equações 6.16 e 6.17:

$$\frac{E_{xx} t}{K_0} = 8 \frac{\left(\frac{a}{t}\right)^3}{\frac{W}{t}} \quad (6.21)$$

Na figura 6.28 é representado o parâmetro  $E_{xx}t/K_0$  em função de  $8(a/t)^3/(W/t)$ . Os resultados numéricos são comparados com o modelo definido na equação 6.21 (linha II). Como se pode observar existe algum afastamento do modelo analítico, mantendo-se porém a tendência linear. O afastamento observado é justificado pelos efeitos das propriedades do elemento coesivo, que afetam significativamente a flexibilidade inicial e não estão contabilizados nas equações 6.20 e 6.21.

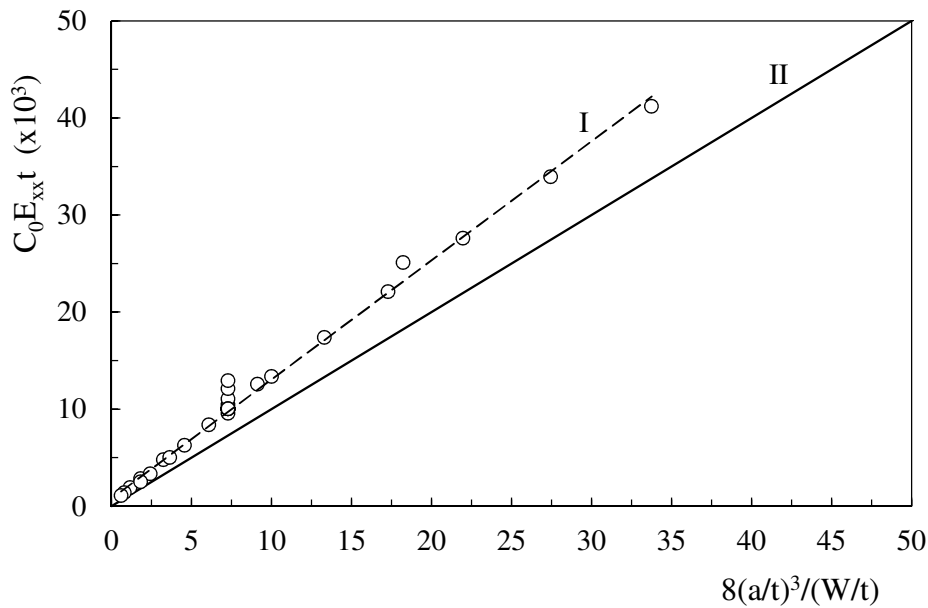


Figura 6.28. Flexibilidade do provete DCB.



O aumento da carga provoca um afastamento da curva carga-deslocamento relativamente ao comportamento elástico, como se pode observar na figura 6.19. A zona de dano vai crescendo progressivamente até atingir o seu valor estável, altura em que se inicia a propagação de fenda. Na figura 6.29 é mostrada a variação da zona de dano ( $L_{zd}$ ) com a tensão limite de coesão ( $t_c$ ). Estas variáveis foram adimensionalizadas pela utilização da espessura do provete. Verifica-se que o aumento da tensão limite de coesão reduz significativamente a dimensão da zona de dano, o que está de acordo com Chen e Mai (2010). Além disso, a variação é exponencial conforme indica a equação apresentada na figura 6.29.

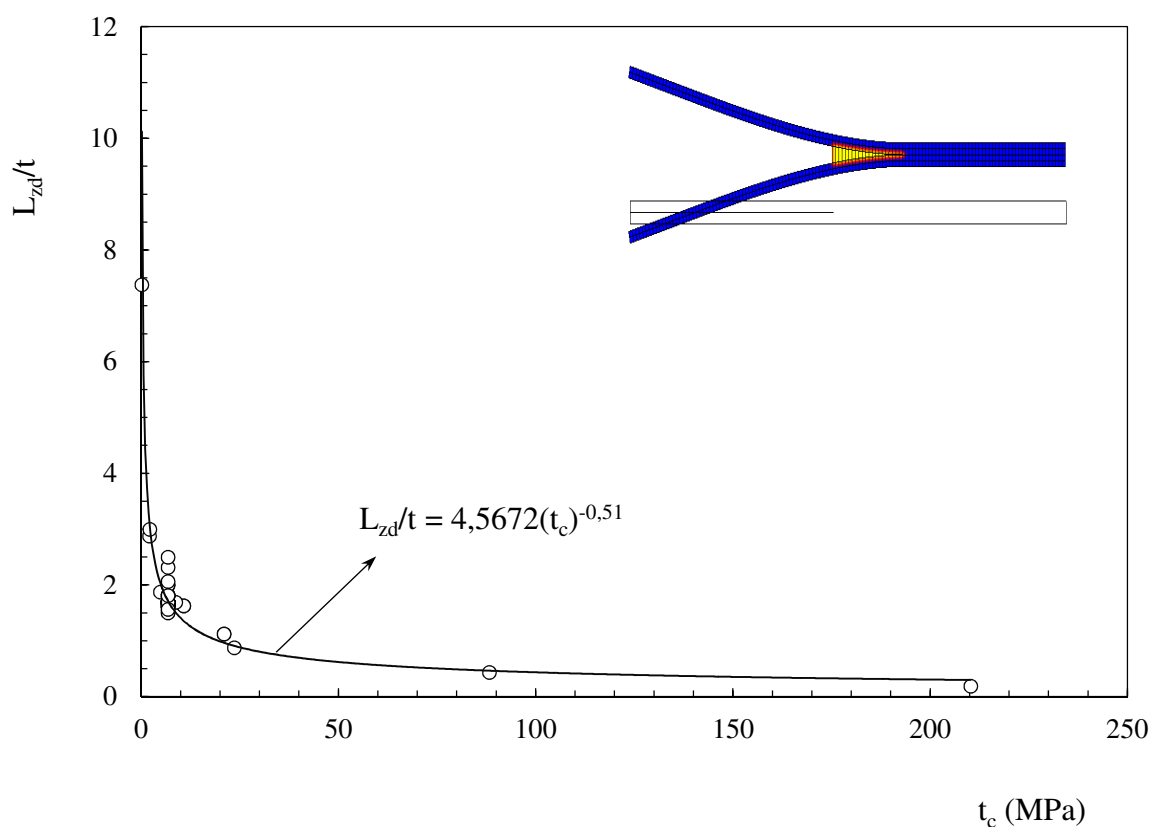


Figura 6.29. Comprimento da zona de dano versus tensão coesiva.

Considera-se normalmente que a propagação de dano se inicia quando a inclinação da reta tangente à curva tem um decréscimo de amplitude de 5% (critério 5/M). Numericamente obteve-se a inclinação da curva carga-deslocamento no início de propagação da fenda e comparou-se com a rigidez inicial.

Na figura 6.30 pode verificar-se que o início da fenda ocorre para variações de inclinação a partir de 5%, e que podem ser superiores a 60%.

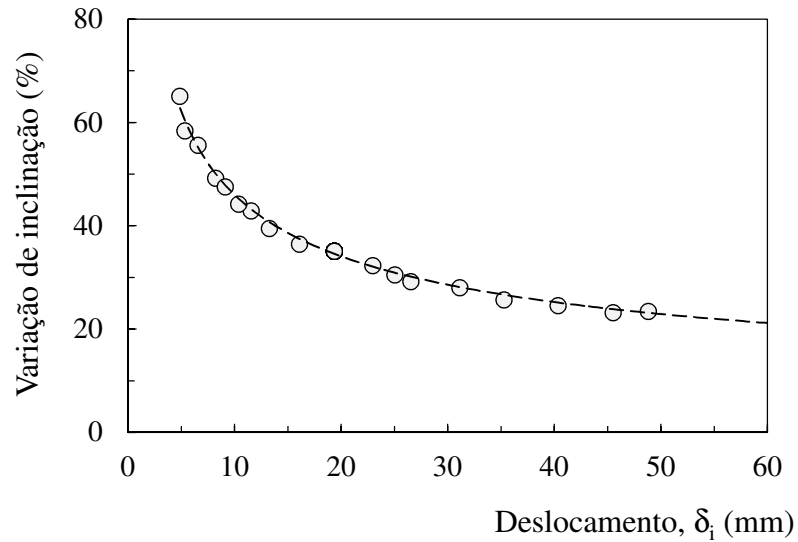


Figura 6.30. Variação da inclinação da curva carga-deslocamento no início de propagação de fenda, relativamente à rigidez inicial.

Na figura 6.31 compara-se o deslocamento correspondente ao início de propagação de fenda,  $\delta_i$ , com o deslocamento correspondente ao máximo de carga,  $\delta_{\max}$ . Como se pode ver, em geral o início de propagação da fenda ocorre próximo da carga máxima, no entanto por vezes pode ocorrer antes e noutras depois.

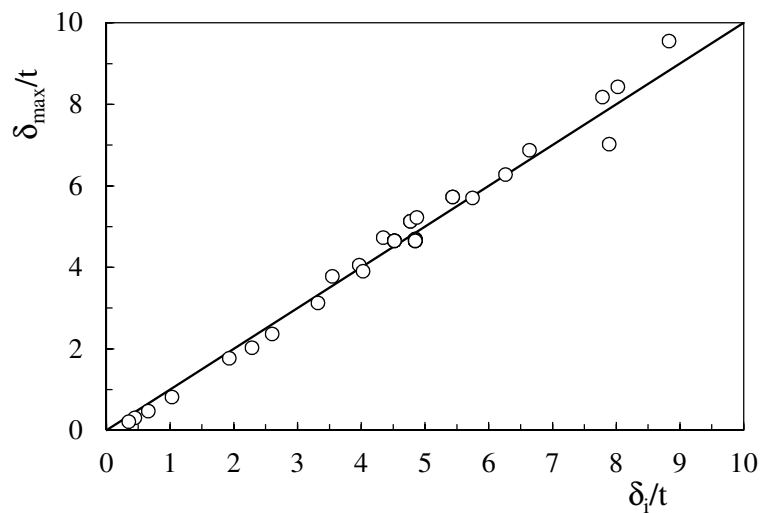


Figura 6.31. Deslocamentos correspondentes às cargas de iniciação e máxima.

Na fase de propagação, a velocidade  $da/d\delta$  é variável, decrescendo com o aumento do comprimento de fenda. Na figura 6.32 é representada a velocidade inicial de propagação de fenda (quando esta se inicia), em função do deslocamento correspondente ao início de propagação. Pode ver-se que há uma correlação bem definida entre estes dois parâmetros.

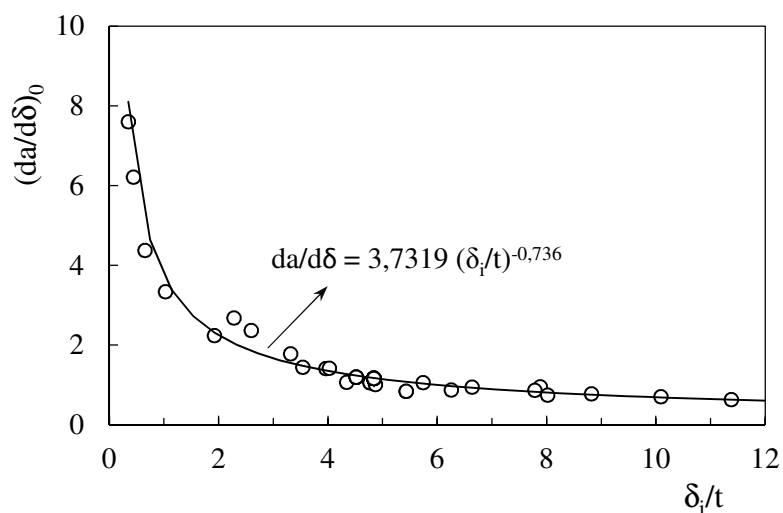


Figura 6.32. Comparação de deslocamentos correspondentes às cargas de iniciação e máxima.

#### 6.5.8. Ensaio MMB

Na figura 6.33 é representada uma deformada típica do provete MMB, obtida para  $c=67$  mm. É possível ver os elementos danificados à frente da posição inicial de fenda.

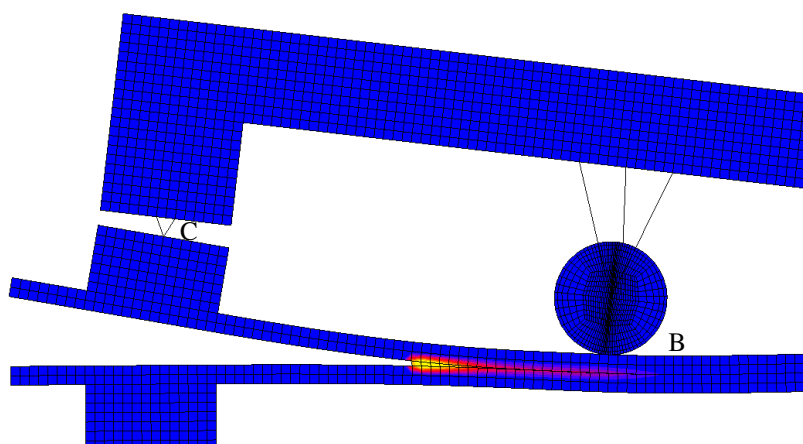


Figura 6.33. Deformada típica do provete MMB, ( $c=67$  mm).

Na figura 6.34 é mostrada uma curva de carga versus o deslocamento imposto (curva II). Pode ver-se que há um aumento de carga inicial, até se atingir o valor máximo, seguido de um decréscimo rápido. Após esse decréscimo há um aumento progressivo mas lento da carga. Na mesma figura pode ver-se o comprimento de fenda, também em função do deslocamento imposto (curva III). Observa-se que na fase inicial dá-se a acumulação de dano e a fenda não se propaga. Por outro lado, a curva I representa o comportamento elástico (sem elementos de interface). O afastamento da curva carga-deslocamento (curva II) relativamente ao comportamento elástico (curva I), é atribuído à acumulação de dano à frente da fenda. O início da propagação de fenda é indicado por um marcador na curva carga-deslocamento (curva II), o qual ocorre próximo da carga máxima. A propagação da fenda é bastante rápida numa fase inicial, sendo depois mais lenta. A transição entre os dois regimes corresponde à posição do apoio, B ao qual corresponde o ponto de aplicação da carga de compressão (solicitação de carga em Modo II). Por outras palavras, a fenda propaga-se de forma rápida até atingir o apoio. A partir dessa posição (B) a propagação é substancialmente mais lenta. Em cada um destes dois regimes a velocidade de propagação da fenda  $da/d\delta$  é constante.

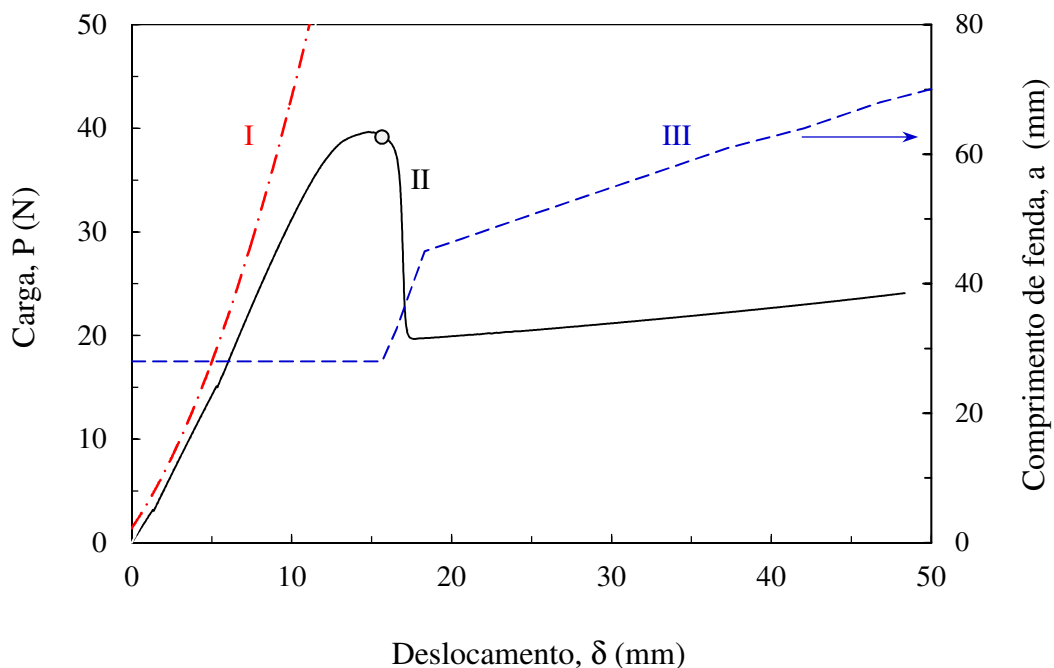


Figura 6.34. Curvas para  $c=137$  mm e  $a_0=28$  mm: I-carga versus deslocamento sem elementos de interface; II-carga versus deslocamento; III-comprimento de fenda versus deslocamento.

Na figura 6.35 pode visualizar-se o efeito de  $c$ , nas curvas carga-deslocamento. O seu aumento reduz a rigidez inicial e carga máxima suportada pelo provete (maior fração da componente em Modo I). O início de propagação de fenda ocorre para cargas mais baixas e deslocamentos maiores quando o parâmetro  $c$  aumenta.

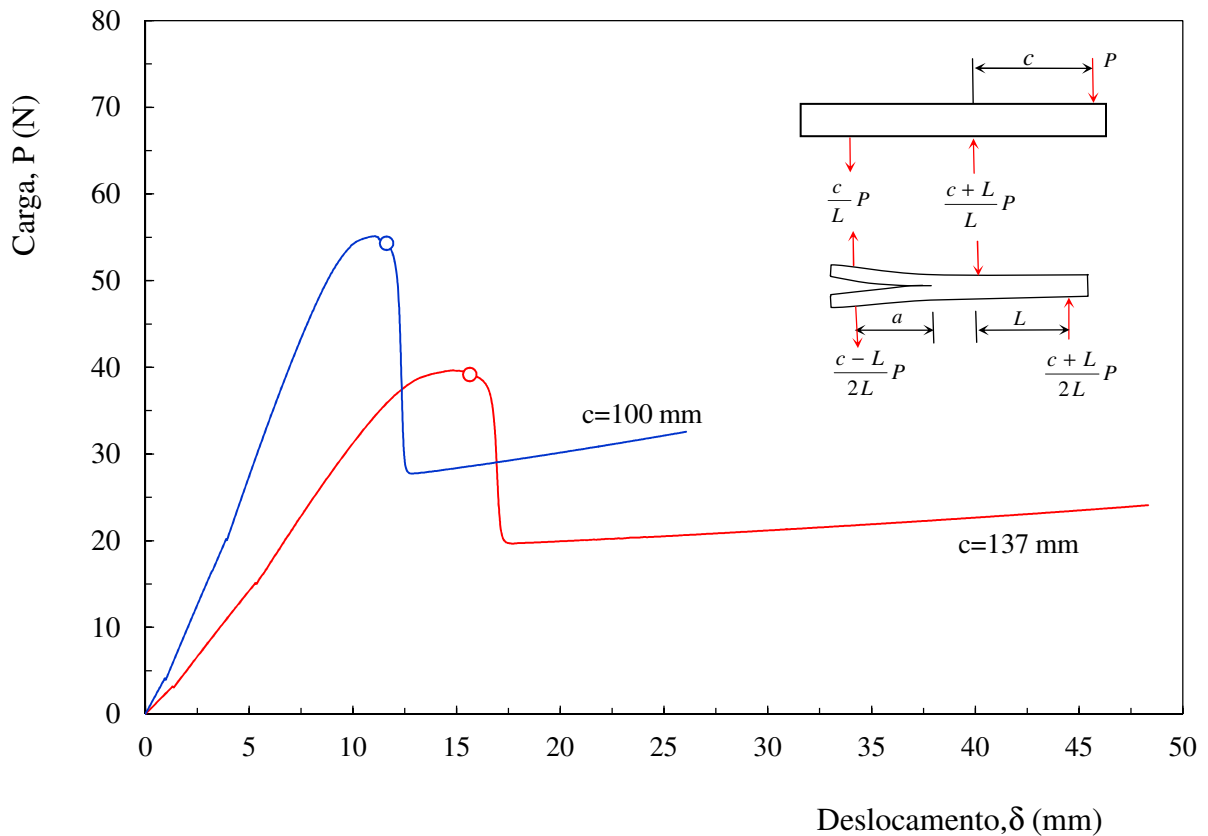


Figura 6.35. Efeito de  $c$  nas curvas carga-deslocamento.

Na figura 6.36 representa-se o comprimento de fenda em função do deslocamento de abertura de fenda. Pode ver-se novamente que o início de propagação ocorre para cargas mais baixas. No primeiro regime de propagação, a velocidade de crescimento da fenda diminui com o aumento do comprimento  $c$ , porém no segundo regime (após a fenda ultrapassar o ponto de aplicação da carga de compressão, apoio B) a velocidade é similar. Além disso, foram observadas dificuldades de convergência, que já tinham sido reportadas na literatura (Yan, 2011). De facto, as previsões numéricas por vezes terminam abruptamente logo que a propagação se inicia. De acordo com Li *et al.*, (2005), isso acontece porque a energia elástica armazenada no provete

excede a energia necessária para provocar a fratura no restante do provete. Isso resulta numa falha catastrófica, sem ser produzido mais trabalho pelas forças aplicadas. Na literatura sugere-se a inclusão de uma pequena viscosidade artificial na zona coesiva para ultrapassar os problemas de convergência.

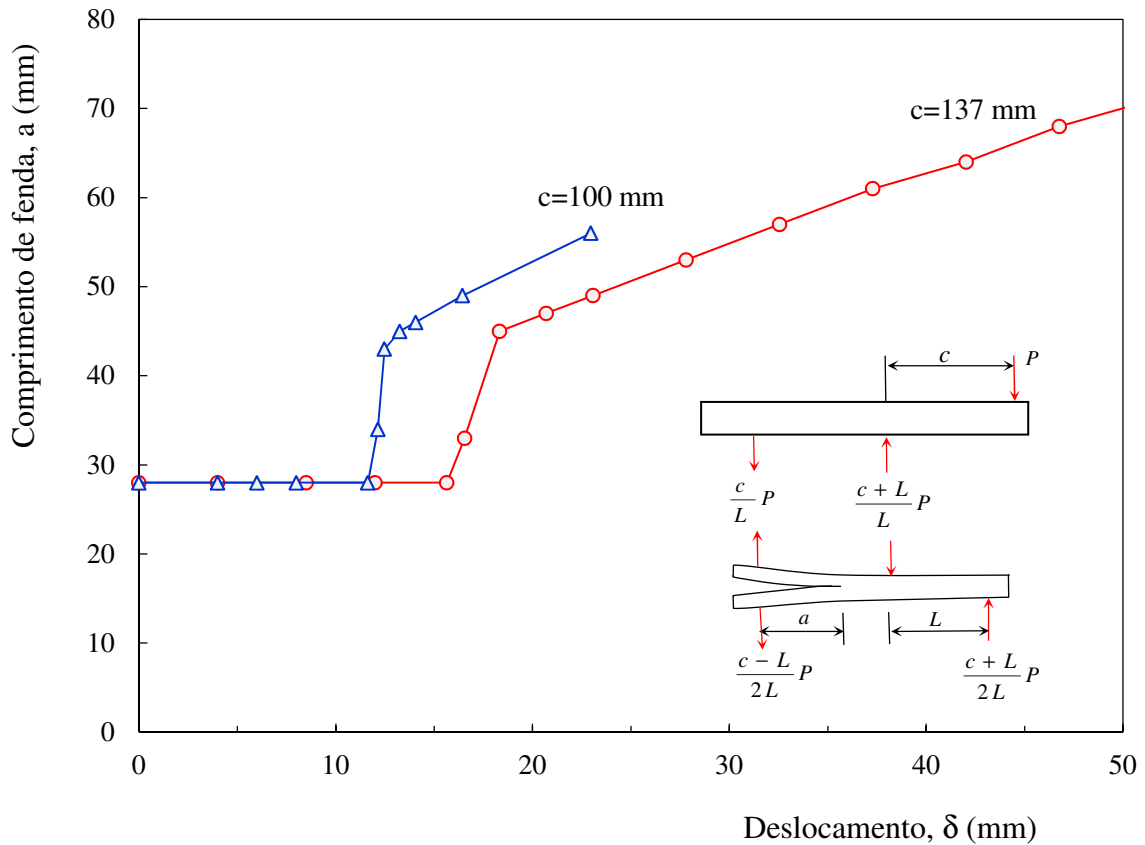


Figura 6.36. Efeito de  $c$  nas curvas comprimento de fenda versus deslocamento.

Além disso, foram observadas dificuldades de convergência, que já tinham sido reportadas na literatura (Yan, 2011). De facto, as previsões numéricas por vezes terminam abruptamente logo que a propagação se inicia. De acordo com Li *et al.*, (2005), isso acontece porque a energia elástica armazenada no provete excede a energia necessária para fraturar o restante do provete. Isso resulta numa falha catastrófica, sem que seja produzido mais trabalho pelas forças aplicadas. Na literatura sugere-se a inclusão de uma pequena viscosidade artificial na zona coesiva para ultrapassar os problemas de convergência.

## 6.6. Conclusões

No presente estudo, foram desenvolvidos modelos numéricos para previsão da delaminação em compósitos laminados fibra de vidro/epóxico com solicitações de carga em Modos I e Misto I/II utilizando provetes DCB e MMB, respetivamente. As principais conclusões são:

Nos provetes DCB foi avaliado o refinamento de malha, tendo-se verificado que é importante utilizar 30 elementos na zona de dano à frente de fenda. As previsões numéricas quando comparadas com os resultados experimentais revelaram uma boa concordância em termos de curvas carga-deslocamento e comprimento de fenda-deslocamento;

Na análise de sensibilidade observou-se que a espessura do provete DCB é o parâmetro mais relevante, seguida do comprimento inicial de fenda;

Quanto às propriedades ortotrópicas do compósito laminado, verificou-se que a rigidez longitudinal é sem dúvida a propriedade mais relevante;

Na avaliação do efeito de diferentes parâmetros físicos observa-se que a espessura aumenta a carga máxima, mas diminui a energia total dissipada. O aumento de espessura aumenta significativamente a dimensão da zona de dano ( $S_{cz}$ ) e a velocidade de propagação de fenda,  $da/d\delta$ ;

Foram identificados dois regimes durante o carregamento do provete DCB. Num primeiro em que se verifica uma acumulação de dano à frente da fenda inicial. Segue-se um segundo regime em que a fenda inicia a sua propagação, que ocorre com velocidade decrescente;

Para os provetes MMB, foram identificados dois estágios de propagação de fenda. No primeiro estágio a propagação de fenda é bastante rápida, até se atingir o ponto de aplicação da carga de compressão (apoio B). Segue-se um segundo estágio com início após o ponto da aplicação da carga em que a velocidade de propagação da fenda é significativamente reduzida.

## **CAPÍTULO 7**

### ***CONCLUSÕES GERAIS E PROPOSTAS DE INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR***

*No capítulo que se segue são apresentadas as principais conclusões e identificados alguns temas suscetíveis de investigação adicional*



### **7.1. Conclusões gerais**

Conforme descrito nos capítulos anteriores, o presente trabalho de investigação teve como objetivos principais fabricar compósitos de fibra de vidro com matriz epoxídica modificada com nanopartículas e avaliar os efeitos destas no comportamento mecânico destes materiais sob solicitações estáticas e dinâmicas. Na caracterização mecânica dos compósitos de matriz modificada com nano-argila ou nanotubos de carbono de parede múltipla foram seguidas duas abordagens diferentes que envolveram estudos experimentais e numéricos.

O estudo experimental consistiu no fabrico de cinco compósitos com diferentes formulações da matriz e posterior caracterização mecânica a partir de ensaios experimentais de: tração uniaxial; fratura interlaminar com solicitações de carga em Modos I, II e Misto I/II; descoesão crítica e subcrítica em Modo I de solicitação e fadiga com solicitações cíclicas dos tipos tração-tração e de flexão em três pontos.

O trabalho experimental foi complementado com o estudo numérico em que foram desenvolvidos modelos para previsão da delaminação nos compósitos laminados fibra de vidro/epóxido com solicitações de carga em Modo I e Modo Misto I/II utilizando provetes DCB e MMB, respetivamente.

*Em relação ao fabrico das cinco formulações de compósitos, as principais conclusões são:*

O processo de fabrico dos diferentes compósitos envolveu as fases de preparação das suspensões resina epoxídica/nanopartículas e o fabrico do laminado fibra de vidro/epóxido/nanopartículas. Verificou-se que os aumentos da viscosidade da mistura epóxido/nanopartículas, resultantes da adição de nanopartículas à resina pura, conduziram a um aumento residual da espessura interfacial do laminado. As espessuras finais dos provetes dos cinco compósitos foram medidas e mostraram uma variação média na ordem de 0,1 mm. Além disso, foram medidos os valores das densidades dos cinco compósitos usando o princípio de Arquimedes. Os resultados obtidos mostraram pequenas variações de densidade registando-se valores da ordem de  $1,63 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$ ;

As imagens de microscopia eletrónica de transmissão mostraram morfologias de dispersão diferentes para os compósitos de matrizes modificadas com nano-argila e nanotubos de carbono. Assim, para os compósitos de nano-argila observou-se uma boa dispersão com uma estrutura mista de intercalação/esfoliação da nano-argila na matriz. No entanto, para os

compósitos de matriz modificada com nanotubos de carbono de parede múltipla observou-se uma dispersão menos conseguida, com a presença de alguns aglomerados de nanotubos de carbono na matriz.

*Relativamente à caracterização da Fratura Interlaminar, as principais conclusões são:*

A dispersão de pequenas quantidades de nanopartículas (nano-argila, nanotubos de carbono) na resina epoxídica resultou em melhorias significativas da Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modos puros e Modo Misto I/II para todas as relações  $G_{II}/G$  estudadas;

A Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo I foi calculada utilizando os métodos MBT, CC e MCC. A modificação da matriz dos compósitos de fibra de vidro com nanopartículas conduziu a melhorias na Tenacidade à Fratura Interlaminar. Foram registados aumentos de aproximadamente 32% e 15% com frações de 3% de nano-argila e 0,5% de nanotubos de carbono, respetivamente;

O hidro-envelhecimento dos compósitos de matriz modificada com nano-argila resultou numa diminuição da Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo I. O aumento observado de 32% em provetes secos de compósitos modificados com uma fração de 3% em peso de nano-argila, baixou para 25% devido ao efeito da água;

Os resultados de descoesão subcrítica mostraram duas regiões diferentes: uma região pouco sensível à variação da taxa de libertação da energia,  $G_I$  e uma região de elevada sensibilidade a  $G_I$  para valores próximos do limite de adesão;

O envelhecimento dos compósitos com matriz epoxídica modificada com nano-argila, promovido pela água reduziu a Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo I. Foram observadas reduções da ordem dos 10%, 11% e 14% para frações em peso de 0%, 1% e 3% de nano-argila, respetivamente. Além disso, a presença da nano-argila na matriz conduziu a uma diminuição significativa da velocidade de crescimento da fenda subcrítica;

Apesar da dispersão de resultados ser elevada, foram registados aumentos muito significativos na Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo II de solicitação. Para todas as formulações da matriz, foram observados aumentos de Tenacidade na ordem dos 55% e 63% com frações de 3% de nano-argila e 0,5% de nanotubos de carbono, respetivamente;

Também a adição de nanopartículas à matriz dos compósitos, epóxido/fibra de vidro resultou em aumentos substanciais da Tenacidade à Fratura Interlaminar em Modo Misto I/II, para todas as relações de  $G_{II}/G$ . Verificaram-se aumentos da Tenacidade de 45% e 27% com frações de 3% de nano-argila e 0,5% de nanotubos de carbono, respetivamente. Além disso, foram registados aumentos de 35% e 33% para os compósitos GF/ENC3 e GF/ENT0,5 respetivamente quando  $G_{II}/G$  aumenta de 0% para 44%. Por outro lado os valores experimentais,  $G_c$  aumentaram aproximadamente de forma linear com a relação,  $G_{II}/G$ . O critério energético linear de fratura em Modo Misto apresenta um bom desempenho na reprodução da fratura,  $G_I$  versus  $G_{II}$ .

*No que concerne ao comportamento à fadiga as principais conclusões são:*

A resistência à fadiga em tração e flexão em três pontos de compósitos de matriz modificada com pequenas frações de nanopartículas (1% nano-argila e 0,5% MWCNT) é semelhante à obtida para o compósito de controlo. No entanto, para os compósitos com maiores frações em peso de nanopartículas dispersas na matriz foi observada uma diminuição da resistência à fadiga, com maior significado para a solicitação de flexão em três pontos;

A razão de fadiga dos compósitos para as solicitações de tração aumentou com a presença, tanto de nano-argila como de nanotubos de carbono na matriz epoxídica. Os aumentos da razão de fadiga observados revelam que ambas as nanopartículas podem agir como barreiras à propagação de fendas por fadiga;

A razão de fadiga dos compósitos para as solicitações de flexão em três pontos aumenta ligeiramente com a presença de nano-argila na matriz epoxídica e significativamente com uma fração de 0,5% de nanotubos de carbono. No entanto, a razão de fadiga diminui para a fração de 1% de nanotubos de carbono, como resultado de uma pobre dispersão na resina epoxídica e consequente formação de aglomerados.

*Em relação ao estudo numérico da delaminação as principais conclusões são:*

O estudo de refinamento da malha para previsão da delaminação nos provetes DCB de compósitos, fibra de vidro/epóxido revelou a importância de utilizar 30 elementos na zona de dano à frente da fenda. As curvas carga-deslocamento e comprimento de fenda-deslocamento,

previstas por simulação numérica revelaram uma boa concordância com as obtidas nos ensaios experimentais;

Na análise de sensibilidade constatou-se que a espessura do provete é o parâmetro mais importante, seguida do comprimento inicial de fenda. Quanto às propriedades ortotrópicas do compósito laminado, o módulo de elasticidade longitudinal foi a constante elástica que revelou maior sensibilidade;

No estudo do efeito de diferentes parâmetros físicos observou-se que a espessura aumenta o valor da carga máxima, mas diminui a energia total dissipada. O aumento de espessura aumenta significativamente a dimensão da zona de dano ( $S_{cz}$ ) e a velocidade de propagação de fenda,  $da/d\delta$ . Além disso, foram identificados dois estágios durante o carregamento do provete DCB. Numa primeira fase há uma acumulação de dano à frente da fenda inicial. Numa segunda fase, a fenda inicia a sua propagação, que ocorre com velocidade decrescente;

Em relação aos provetes MMB foram identificadas duas fases de propagação da fenda. Numa primeira fase a propagação da fenda processa-se a uma velocidade relativamente elevada até se atingir o ponto de aplicação da carga de compressão. Segue-se uma segunda fase com início após o ponto da aplicação da carga de compressão em que a velocidade de propagação diminui consideravelmente.

## ***7.2. Propostas de investigação complementar***

Na sequência do trabalho de investigação desenvolvido surgiram alguns aspetos relacionados com o processamento e comportamento mecânico dos compósitos, passíveis de serem alvo de investigação adicional. Deste modo, são apresentados aspetos que possam vir a ser objeto de futura investigação. Assim, sugere-se:

Adaptar métodos de fabrico para se realizarem infusões por Moldação de Transferência de Resina (RTM) com elevadas frações de nanopartículas em matrizes epoxídicas;

Experimentar técnicas de fabrico que privilegiem um alinhamento preferencial dos nanotubos de carbono na direção da espessura do compósito devido à orientação obtida pela modificação do fluxo de resina modificada com nanopartículas, como por exemplo o processo VARTM;

Variar os tipos de tecidos (“twill”) e a viscosidade das suspensões epóxico/nanopartículas de forma a facilitar a impregnação das fibras com resina nano-modificada e minimizar os vazios entre os feixes de fibras que podem interferir nas propriedades mecânicas dos compósitos;

Caracterizar o comportamento mecânico de laminados multidirecionais fibra de vidro/epóxico, nomeadamente avaliar o efeito da orientação das camadas adjacentes à delaminação na Tenacidade à Fratura Interlaminar e na resistência à fadiga;

Caracterizar a Fratura Interlaminar de compósitos fibra de vidro/epóxico nano-reforçados com solicitações de carga em Modo III e, posteriormente promover o desenvolvimento de métodos de ensaio e de critérios de fratura gerais de Modo Misto I+II+III;

Em relação ao estudo numérico seria interessante desenvolver modelos numéricos para geometrias em Modo II e aprofundar o estudo do Modo Misto. Além disso, seria importante avaliar o efeito da utilização de modelos coesivos mais complexos.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Abali F, Pora A, Shivakumar K (2003). Modified short beam shear test for measurement of interlaminar shear strength of composites. *Journal of Composite Materials* 37, 453-464.
- Adams DF, Carlsson LA, Pipes RB (2003). *Experimental characterization of advanced composite materials*. 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Advani SG, Fan Z (2007). Dispersion, bonding and orientation of carbon nanotubes in polymer matrices “Processing and Properties of Nanocomposites”. Ed. World Scientific Publishing, New Jersey, USA.
- Ajayan PM, Schadler LS, Braun PV (2003). *Nanocomposites Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Alfano G, Crisfield M (2001). Finite Element Interface Models for the Delamination Analysis of Laminated Composites: Mechanical and Computational Issues. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 50, 1701-1736.
- Antunes FV, Ramalho AL, Ferreira JM, Capela C, Reis P (2008). Determination of elastic constants by resonant technique: a sensitivity analysis. *Journal of Testing and Evaluation* 36, 89-99.
- ASTM Committee D-30 (2010). Standard test method for determination of the mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber reinforced polymer matrix composites using the End-Notched Flexure (ENF) test. ASTM draft standard.
- ASTM D3039/D3039M (2008). Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials.
- ASTM D3479/D3479 M (2012). Standard Test Method for Tension-Tension Fatigue of Polymer Matrix Composite Materials.
- ASTM D5528-01 (2013). Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites.

- ASTM D6671/D6671M (2013). Standard Test Method for Mixed Mode I-Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites
- Avila AF, Yoshida MI, Carvalho MGR, Dias EC, Junior JA (2010). An investigation on post fire behavior of hybrid nanocomposites under bending loads. *Composites Part B: Engineering* 41, 380-387.
- Avilés F, Carlsson LA (2008). Analysis of the sandwich DCB specimen for debond characterization. *Engineering Fracture Mechanics* 75, 153-168.
- Bajurko P, Czajkowska K, Czarnocki P, D Szelag D (2012). Numerical simulation of fatigue delamination growth under Mode I Loading Conditions. *Journal of Kones Powertrain and Transport* 19, 17-24.
- Balberg I, Anderson CH, Alexander S, Wagner N (1984). Excluded volume and its relation to the onset of percolation. *Physical Review B* 30, 3933-3943.
- Banea MD, Silva LFM, Campilho RDSG (2014). Effects of Adhesive Thickness on the Fracture of Polyurethane Adhesive Joints. Portuguese Conference of Fracture, PCF2014, 5-7 February, Portugal.
- Barenblatt GI (1962). Mathematical theory of equilibrium of cracks in brittle fracture. *Advances in Applied Mechanics* 7, 55-129.
- Belingardi G, Cavatorta MP, Frasca C (2006). Bending fatigue behavior of glass-carbon/epoxy hybrid composites. *Composites Science and Technology* 66, 222-232.
- Benzeggagh ML, Kenane M (1996). Measurement of mixed-mode delamination fracture toughness of unidirectional glass/epoxy composites with mixed-mode bending apparatus. *Composites Science and Technology* 56, 439-449.
- Blackman BRK, Brunner AJ, Williams JG (2006). Mode II fracture testing of composites: a new look at an old problem. *Engineering Fracture Mechanics* 73, 2443-2455.



- Blackman BRK, Kinloch AJ, Lee JS, Taylor AC, Agarwal R, Schueneman G (2007). The fracture and fatigue behaviour of nano-modified epoxy polymers. *Journal of Materials Science* 42, 7049-7051.
- Blackman BRK, Kinloch AJ, Paraschi M (2005). The determination of the mode II adhesive fracture resistance,  $G_{IIc}$ , of structural adhesive joints: an effective crack length approach. *Engineering Fracture Mechanics* 72, 877-897.
- Böger L, Sumfleth J, Hedemann H, Schulte K (2010). Improvement of fatigue life by incorporation of nanoparticles in glass fibre reinforced epoxy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41, 1419-1424.
- Böger L, Wichmann MHG, Meyer LO, Schulte K (2008). Load and health monitoring in glass fibre reinforced composites with an electrically conductive nanocomposite epoxy matrix. *Composites Science and Technology* 68, 1886-1894.
- Bortz DR, Merino C, Martin GI (2011). Carbon nanofibers enhance the fracture toughness and fatigue performance of a structural epoxy system. *Composites Science and Technology* 71, 31-38.
- Brunner AJ, Blackman BRK, Davies P (2008). A status report on delamination resistance testing of polymer–matrix composites. *Engineering Fracture Mechanics* 75, 2779-2794.
- Brunner AJ, Blackman BRK, Davies, P (2008). A status report on delamination resistance testing of polymer-matrix composites. *Engineering Fracture Mechanics* 75, 2779-2794.
- Bryning M.B, Milkie DE, Islam MF, Kikkava JM, Yodh AG (2005). Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters* 87, 161909/1-161909/3.
- Camanho PP, Dávila CG (2002). Mixed-Mode Decohesion Finite Elements. NASA/TM-2002-211737.

- Campilho RDSG, Banea MD, L.F.M. da Silva (2014). Advanced Techniques For Estimation of the Tensile Fracture Toughness of Adhesive Joints, Portuguese Conference of Fracture, PCF2014, 5-7 February, Portugal.
- Campilho RDSG, Moura MFSF, Domingues JJMS (2008). Using a cohesive damage model to predict the tensile behaviour of CFRP single-strap repairs. *International Journal of Solids and Structures* 45, 1497-1512.
- Carlsson LA, Gillespie JW, Pipes RB (1986). On the analysis and design of the end notched flexure (ENF) specimen for mode II testing. *Journal of composite materials* 20, 594-604.
- Chang MS (2010). An investigation on the dynamic behavior and thermal properties of MWCNTs/FRP laminate composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 29, 3593-3599.
- Chen CR, Mai YW (2010). Comparison of cohesive zone model and linear elastic fracture mechanics for a mode I crack near a compliant/stiff interface. *Engineering Fracture Mechanics* 77, 3408-3417.
- Chen H, Jacobs O, Wu W, Rüdiger G, Schädel B (2007). Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites. *Polymer Testing* 26, 351-360.
- Cheng QF, Wang JP, Wen JJ, Liu CH, Jiang KL, Li QQ, Fan SS (2010). Carbon nanotube/epoxy composites fabricated by resin transfer molding. *Carbon* 48, 260-266.
- Ci L, Bai J (2006). The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffness. *Composites Science and Technology* 66, 599-603.
- Coelho LAF, Pezzin SH, Loos MR, Amico SC (2010). General Issues in Carbon Nanocompósitos Technology. *Encyclopedia of Polymer Composites* Chapter 10, 389-416.

- Cook RD, Malkus DS, Plesha ME, Witt RJ (2004). Concepts and Applications of Finite Element Analysis. 4th ed. John Wiley & Sons.
- Dâmaso HAD (2009), Comportamento à fractura em modo I e em modo II de ligações coladas entre madeira e compósitos. Master thesis, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real.
- Davidson BD, Sun X (2005). Effects of friction, geometry and fixture compliance on the perceived toughness from three and four point bend end-notched flexure tests. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 24, 1611-1628.
- Davidson BD, Teller SS (2010). Recommendations for an ASTM standardized test for determining  $G_{IIC}$  of unidirectional laminated polymeric matrix composites. *Journal ASTM International* 7, 1-11.
- Davies P, Blackman BRK, Brunner AJ (1998). Standard test methods for delamination resistance of composite materials: current status. *Applied Composite Materials* 5, 345-364.
- Dávila CG, Rose CA, Camanho PP (2009). A procedure for superposing linear cohesive laws to represent multiple damage mechanisms in the fracture of composites. *International Journal of Fracture* 158, 211-223.
- Davis DC, Wilkerson JW, Zhu J (2009). A nanocomposite laminate for improved durability and stability in fatigue. *Proceedings of ICCM-17 Conference*. Edinburgh, F13.1.
- Deobald LR, Gibson RF (1988). Determination of elastic constants of orthotropic plates by a modal analysis/Rayleigh-Ritz technique. *Journal of Sound and Vibration* 124, 269-283.
- Dittanet P, Pearson RA (2012). Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy. *Polymer* 53, 1890-1905.

- Dourado N, Moura MFSF, Morel S, Morais JJL (2014). Fracture Characterization of Wood Under Mode I Loading Using The Sen-TPB Test. Portuguese Conference of Fracture, PCF2014, 5-7 February, Portugal.
- Ducept F, Davies P, Gamby D (1997). An experimental study to validate tests used to determine mixed mode failure criteria of glass/epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 28, 719-729.
- Dudgale DS (1960). Yielding of steel sheets containing slits. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 8, 100-104.
- Faber KT, Evans AG (2006). Crack deflection processes-I. Theory. *Acta Metallurgica*, 31, 565-576.
- Fan Z, Advani SG (2005). Characterization of orientation state of carbon nanotubes in shear flows. *Polymer* 46, 5232-5240.
- Fan Z, Santari MH, Advani SG (2008). Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39, 540-554
- Ferreira JAM, Borrego LP, Costa JDM, Capela C (2013). Fatigue behaviour of nanoclay reinforced epoxy resin composites. *Composites Part B: Engineering* 52, 286-291.
- Ferreira JAM, Costa JDM, Reis, PNB (1999). Static and Fatigue Behaviour of Glassfibre-reinforced Polypropylene Composites. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 31, 67-74.
- Ferreira JAM, Costa JDM, Richardson MOW (1997). Effect of notch and test conditions on the fatigue of a glass-fibre-reinforced polypropylene composite. *Composites Science and Technology* 57, 1243-1248.
- Fiedler B, Gojny FH, Wichmann MHG, Nolte MCM, Schulte K (2006). Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Composites Science and Technology* 66, 3115-3125.

- Gamstedt EK, Redon O, Brondsted P (2002). Fatigue dissipation and failure in unidirectional and angle-ply glass fiber/carbon fiber hybrid laminates. *Key Engineering Materials* 221-222, 35-48.
- Gojny FH, Wichmann MHG, Fiedler B, Bauhofer W, Schulte K (2005). Influence of nano modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36, 1525-1535.
- Gojny FH, Wichmann MHG, Fiedler B, Schulte K (2005). Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites-A comparative study. *Composite Science and Technology* 65, 2300-2313.
- Gonçalves JPM, Moura MFSF, Castro PMST, Marques AT (2000). Interface element including point-to-surface constraints for three-dimensional problems with damage propagation. *Engineering Computations: International Journal for Computer-Aided Engineering and Software* 17, 28-47.
- Grimmer C, Dharan CKH (2008). High-cycle fatigue of hybrid carbon nanotube/glass fiber/polymer composites. *Journal of Materials Science* 43, 4487-4492.
- Grimmer C, Dharan CKH (2008). High-cycle fatigue of hybrid carbon nanotube/glass fiber/polymer composites. *Journal of Materials Science* 43, 4487-4492.
- Guo P, Chen X, Gao X, Song H, Shen H (2007). Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites. *Composites Science and Technology* 67, 3331-3337.
- Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, Smalley RE (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 243, 49-54.
- Guo Y, Bao C, Song L, Yuan B, Hu Y (2011). In situ polymerization of graphene, graphite oxide, and functionalized graphite oxide into epoxy resin and comparison study of on-the-flame behavior. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 7772-7783.

- Hamidah N, Zulfli M, Shyang CW (2010). Flexural and morphological properties of epoxy/glass fibre/silane-treated organo-montmorillonite composites. *Journal of Physical Science* 21, 41-50.
- Haque A, Shamsuzzoha M, Hussain F, Dean D (2003). S2-Glass/Epoxy polymer nanocomposites: Manufacturing, Structures, Thermal and Mechanical Properties. *Journal of Composite Materials* 37, 1821-1837.
- Harper PW, Sun L, Hallett SR (2012). A study on the influence of cohesive zone interface element strength parameters on mixed mode behaviour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 43, 722-734.
- Hélénon F, Wisnom MR, Hallett SR, Trask RS (2012). Numerical investigation into failure of laminated composite T-piece specimens under tensile loading. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 43, 1017-1027.
- Ho MW, Lam CK, Lau KT, Ng DHL, Hui D (2006). Mechanical properties of epoxy-based composites using nanoclays. *Composite Structures* 75, 415-421.
- Hsieh TH, Kinloch AJ, Masania K, Taylor AC, Sprenger S (2010). The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles. *Polymer* 51, 6284-6294.
- Hwang SF, Chang CS (2000). Determination of elastic constants of materials by vibration testing. *Composite structures* 49, 183-190.
- Iijima S (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56-58.
- ISO 15024-2001 (2011). Fibre-reinforced plastic composites: Determination of mode I interlaminar fracture toughness,  $G_{Ic}$ , for unidirectionally reinforced materials. International Organization for Standardization.
- Jain P, Choudhary V, Varma IK (2003). Effect of structure on thermal behavior of epoxy resins. *European Polymer Journal* 39, 181-187.

- Javey A, Guo J, Wang Q, Lundstrom M, Dai H (2003). Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature* 424, 654-657.
- Jen MHR, Lee CH (1998). Strength and life in thermoplastic composite laminates under static and fatigue loads. *International Journal of Fatigue* 20, 605-615.
- Jen MHR, Tseng YC, Wu CH (2005). Manufacturing and mechanical response of nanocomposite laminates. *Composites Science and Technology* 65, 775-779.
- Jingjing Qiu (2008). Multifunctional multiscale composites: Processing, Modeling and Characterization. A Dissertation submitted to the Department of Industrial and Manufacturing Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor, Florida State University, College of Engineering.
- JIS K 7086-1993 (2008). Methods for Interlaminar Fracture Toughness of Carbon Fibre Reinforced Plastics. Japanese Industrial Standard. Testing.
- Johnsen BB, Kinloch AJ, Mohammed RD, A.C. Taylor AC, Sprenger S (2007). Toughening mechanisms of nanoparticle modified epoxy polymer. *Polymer* 48, 530-541.
- Kalaitzidou K, Fukushima H, Drzal LT (2007). A new compounding method for exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold. *Composites Science and Technology* 67, 2045-2051.
- Kanninen MF (1973). An augmented double cantilever beam model for studying crack propagation and arrest. *International Journal of Fracture* 9, 83-92.
- Karapappas P, Vavouliotis A, Tsotra P, Kostopoulos V, Paipetis A (2009). Enhanced fracture properties of carbon reinforced composites by the addition of multiwall carbon nanotubes. *Journal of Composite Materials* 43, 977-985.
- Karippal JJ, Narasimha Murthy HN, Rai KS, Sreejith M, Krishna M (2011). Study of mechanical properties of epoxy/glass/nanoclay hybrid composites. *Journal of Composite Materials* 45, 1893-1899.

- Khan SU, Iqbal K, Munir A, Kim JK (2011). Quasi-static and impact fracture behaviors of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42, 253-264.
- Khan SU, Munir A, Hussain R, Jang KK (2010). Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay. *Composites Science and Technology* 70, 2077-2085.
- Kim H, Abdala A, Macosko CW (2010). Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules Perspective* 43, 6515-6530.
- Kinloch AJ, Shaw SJ, Tod DA, Hunston DL (1983). Deformation and fracture of rubber-toughened epoxy:1. Microstructure and fracture studies. *Polymer* 24, 1341-1354.
- Kinloch AJ, Taylor AC (2003). Mechanical and fracture properties of epoxy/inorganic micro and nano-composites. *Journal of Materials Science Letters* 22, 1439-1441.
- Kornmann X, Rees M, Thomann Y, Necola A, Barbezat M, Thomann R (2005). Epoxy layered silicate nanocomposites as matrix in glass fiber-reinforced composites. *Composites Science and Technology* 65, 2259-2268.
- Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE (1985). C-60 Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.
- Krueger R, Goetze D (2006). Influence of Finite Element Software on Energy Release Rates Computed Using the Virtual Crack Closure Technique. NIA Report N° 2006-06, NASA/CR-2006-214523.
- Kruger R (1994). Three Dimensional Finite Element Analysis of Multidirectional Composite DCB, SLB and ENF Specimens. Institute for Statics and Dynamics of Aerospace Structures, University of Stuttgart, Germany.
- Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim NH, Bose S, Lee JH (2010). Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science* 35, 1350-1375.



- Lau KT, Shi SQ, Zhou LM, Cheng HM (2003). Micro-hardness and Flexural Properties of Randomly-oriented Carbon Nanotube Composites. *Journal of composite materials* 37, 365-376.
- Lauke B (2008). On the effect of particle size on fracture toughness of polymer composites. *Composite Science and Technology* 68, 3365-3372.
- Lauwagie T, Sol H, Roebben G, Heylen W, Shi Y, Biest O (2003). Mixed numerical-experimental identification of elastic properties of orthotropic metal plates. *NDT & E International* 36, 487-495.
- Lavoie JA, Reifsnider KL, Renshaw AJ, Mitten WA (2000). Prediction of stress rupture life of glass/epoxy laminates. *International Journal of Fatigue* 22, 467-480.
- Li B, Zhong WH (2011). Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. *Journal of Materials Science* 46, 5595-5614.
- Li S, Thouless MD, Waas AM, Schroeder JA, Zavattieri PD (2005). Use of a cohesive-zone model to analyze the fracture of a fiber-reinforced polymer-matrix composite. *Composite Science and Technology* 65, 537-549.
- Lin LY, Lee JH, Hong CE, Yoo GH, Advani SG (2006). Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM). *Composites Science and Technology* 66, 2116-2125.
- Loos MR, Coelho LAF, Pezzin SH, Amico SC (2008). The effect of acetone addition on the properties of epoxy. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 18, 76-80.
- Loos MR, J. Yang J., Fekke DL, Zloczower IM (2012). Enhanced fatigue life of carbon nanotube-reinforced epoxy composites. *Polymer Engineering and Science* 52, 1882-1887.

- Ma PC, Ciddiqui NA, Maron G, Kim JK (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer based nanocomposites: a review. *Composite Structures* 41, 1345-1367.
- Manjunatha CM, Taylor AC, Kinloch AJ, Sprenger S (2010). The tensile fatigue behaviour of a silica nanoparticle-modified glass fibre reinforced epoxy composite. *Composites Science and Technology* 70, 193-199.
- Mendes RM, Freitas M (2006). DCB, ENF and ECT tests for interlaminar fracture of Glass/Epoxy unidirectional laminates. 10<sup>th</sup> Portuguese conference of Fracture, Universidade do Minho, 22-24 de Fevereiro, Portugal.
- Miller SG, Bauer JL, Maryanski MJ, Heimann PJ, Barlow JP, Gosau JM, Allred RE (2010). Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology* 70, 1120-1125.
- Mohan TP, Kumar MR, Velmurugan R (2006). Thermal, mechanical and vibration characteristics of epoxy-clay nanocomposites. *Journal of Materials Science* 41, 5915-5925.
- Mohd Zulfi NH, Abu Bakar A, Chow WS (2012). Mechanical and thermal behaviours of glass fiber reinforced epoxy hybrid composites containing organo-montmorillonite. *Malaysian Polymer Journal* 7, 8-15.
- Moniruzzaman M, Du F, Romero N, Winey KI (2006). Increased flexural modulus and strength in SWNT/epoxy composites by a new fabrication method. *Polymer* 47, 293-298.
- Moniruzzaman M, Winey KI (2006). Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules* 39, 5194-5205.

- Montazeri A, Khavandi A, Javadpour J, Tcharkhtchi A (2010). Viscoelastic properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using two different curing cycles. *Materials and Design* 31, 3383-3388.
- Morais AB, Moura MF, Gonçalves JPM, Camanho PP (2003). Analysis of crack propagation in double cantilever beam tests of multidirectional laminates. *Mechanics of Materials* 35, 641-652.
- Morais AB, Moura MFSF (2005). Assessment of initiation criteria used in interlaminar fracture tests of composites. *Engineering Fracture Mechanics*, 72, 2615-2627.
- Morais AB, Pereira AB (2007). Application of the effective crack method to mode I and mode II interlaminar fracture of carbon/epoxy unidirectional laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38, 785-794.
- Morais AB, Rebelo CC, Castro PMST, Marques AT, Davies P (2004). Interlaminar fracture studies in Portugal: past, present and future. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 27, 767-773.
- Moreo P, Pérez MA, Aznar JMG, Doblaré M (2006). Modelling the mixed-mode failure of cement-bone interfaces. *Eng Fracture Mechanics* 73, 1379-1395.
- Moura MFSF, Chousal JAG (2006). Cohesive and continuum damage models applied to fracture characterization of bonded joints. *International Journal of Mechanical Sciences* 48, 493-503.
- Moura MFSF, Gonçalves JPM, Marques AT, de Castro PMST (1997). Modelling compression failure after low velocity impact on laminated composites using interface elements. *Journal of Composite Materials* 31, 1462-1479.
- Moura MFSF, Morais AB (2008). Equivalent crack based analyses of ENF and ELS tests. *Engineering Fracture Mechanics* 75, 2584-2596.

- Moura MFSF, Oliveira JMQ, Morais JLL, Xavier J (2010). Mixed-mode I/II wood fracture characterization using the mixed-mode bending test. *Engineering Fracture Mechanics* 77, 144-152.
- Muñoz JJ, Galvanetto U, Robinson P (2006). On the numerical simulation of fatigue driven delamination with interface elements. *International Journal of Fatigue* 28, 1136-1146.
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666-669.
- Onjun O, Pearson RA (2010). Effect of silane adhesion promoters on subcritical debonding of epoxy/glass interfaces after hygrothermal aging. *Journal of Adhesion* 86, 1178-1202.
- Park JM, Kim PG, Jang JH, Wang Z, Kim JW, Lee WI, Park JG, Devries KL (2008). Self-sensing and dispersive evaluation of single carbon fiber/carbon nanotubo (CNT)-epoxy composites using electro-micromechanical technique and nondestructive acoustic emission. *Composites Part B: Engineering* 39, 1170-1182.
- Pereira AB (2006). Fractura interlaminar de compósitos de matriz polimérica. PhD thesis, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro, Portugal.
- Pereira AB, Morais AB (2004). Mode I interlaminar fracture of carbon/epoxy multidirectional laminates. *Composite Science and Technology* 64, 2261-2270.
- Pereira AB, Morais AB, Moura MFSF, Magalhães AG (2005). Mode I interlaminar fracture of woven glass/epoxy multidirectional laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36, 1119-1127
- Pereira FAM, Moura MFSF, Dourado N, Morais JLL, Dias MIR (2014). Mixed-mode I+II fracture characterization of bovine tissue using the SLB test. Portuguese Conference of Fracture, PCF2014, 5-7 February, Portugal.

- Pezzin SH, Amico SC, Coelho LAF, Andrade MJ (2011). Materials for Reinforcement (Nanocomposites). Nanostructured Materials for Engineering Applications, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- Philippidis TP, Vassilopoulos AP (1999). Fatigue of composite laminates under off-axis loading. *International Journal of Fatigue* 21, 253-2662.
- Pinho ST (2002). Simulação do Esmagamento e Absorção de Energia de Estruturas Tubulares em Materiais Compósitos. PhD thesis, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.
- Pizzutto CE, Suave J, Bertholdi J, Pezzin SH, Coellho LAF, Amico SC (2011). *Materials Research* 14, 256-263.
- Potts JR, Dreyer DR, Bielaswski, CW, Ruoff RS (2011). Graphene based polymer nanocomposites. *Polymer* 52, 5-25.
- Qiao R, Brinson LC (2009). Simulation of interphase percolation and gradients in polymer nanocomposites. *Composite Science and Technology* 69, 491-499.
- Quaresimin M, Salviato M, Zappalorto M (2012). Fracture and interlaminar properties of clay-modified epoxies and their glass reinforced laminates. *Engineering Fracture Mechanics* 81, 80-93.
- Rana S, Alagirusamy R, Joshi M (2011). Development of carbon nanofibre incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical, electrical and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42 439-445.
- Rarani MH, Shokrieh MM, Camanho PP (2013). Finite element modeling of mode I delamination growth in laminated DCB specimens with R-curve effects. *Composites Part B: Engineering* 45, 897-903.

- Reeder JR (1993). A bilinear failure criterion for mixed-mode delamination. *Composite Materials: Testing and Design*, ASTM STP 1206, E.T. Camponeschi, Jr., Ed. ASTM Int. W Conshohocken 11, 303-322.
- Reeder JR (2003). Refinements to the mixed-mode bending test for delamination toughness. *Journal of Composites Technology and Research* 25, 1-5.
- Reeder JR, Crews JH (1990). Mixed-mode bending method for delamination testing. *AIAA Journal* 28, 1270-1276.
- Rice BP, Chenggan C, Cloos L, Curliss D (2001). Carbon fiber composites prepared from organoclay-aerospace epoxy nanocompósitos. 46<sup>th</sup> Int. SAMPE Symposium and Exhibition, Long Beach, 355-361.
- Riegel IC, Freitas LL, Samios D (1999). Envelhecimento físico de sistemas DGEBA/DDM investigado por análise térmica (DSC/DMA). *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 9, 58-64.
- Ritter JE, Fox JR, Hutko DI, Lardner TJ (1998). Moisture-assisted crack growth at epoxy glass interfaces. *Journal of Materials Science* 33, 4581-4588.
- Romhany G, Szebenyi G (2009). Interlaminar crack propagation in MWCNT/fiber reinforced hybrid composites. *Express Polym Lett* 3, 145-151.
- Ruiz Pérez L, Royston GJ, Fairclough JPA, Ryan AJ (2008). Toughening by nanostructure. *Polymer* 49, 4475-4488.
- Rybicki EF, Kanninen MF (1997). A finite element calculation of stress intensity factors by a modified crack closure integral. *Engineering Fracture Mechanics* 9, 931-938.
- Sadeghian R, Gangireddy S, Minaie B, Hsiao KT (2006). Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-I delamination resistance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37, 1787-1795.

- Sager RJ, Kellin PJ, Lagoudas DC, Zhang Q, Lui J, Dai L, Baur JW (2009). Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fibers in epoxy matrix. *Composites Science and Technology* 69, 898-904.
- Salkind MJ (1972). Fatigue of composites. *Composite materials: testing and design*. 2nd conf. ASTM STP 497. American Society for Testing and Materials, 143-169.
- Sarrado C, Turon A, Renart J, Urresti I (2012). Assessment of energy dissipation during mixed-mode delamination growth using cohesive zone models. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 43, 2128–2136.
- Schuecker C, Davidson, BD (2000). Evaluation of the accuracy of the four-point bend end-notched flexure test for mode II delamination toughness determination. *Composites Science and Technology* 60, 2137-2146.
- Segurado J, Llorca J (2004). A new three-dimensional interface finite element to simulate fracture in composites. *International Journal of Solids and Structures* 41, 2977-2993.
- Seyhan TA, Tanoglu M, Schulte K (2008). Mode I and mode II fracture toughness of Eglass non-crimp fabric/carbon nanotube (CNT) modified polymer based composites. *Engineering Fracture Mechanics* 75, 5151-5162
- Silva F, Moura MFSF, Dourado N, Pereira FAM, Morais JJJ, Dias MIR, P.J. Lourenço PJ, Judas FM (2014). Mode I Fracture Characterization of Human Bone Using the DCB Test. *Portuguese Conference of Fracture, PCF2014*, 5-7 February, Portugal.
- Silva FGA, Morais JJJ, Dourado N, Xavier J, Pereira FAM, Moura MFSF (2014). Determination of cohesive laws in wood bonded joints under mode II loading using the ENF test. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 51, 54-61.
- Silva H, Ferreira JAM, Capela C, Antunes FV, Costa JDM (2012). Mode I Interlaminar Fracture on nano-filled epoxy/glass fibre composites. *XIII Portuguese Conference on Fracture, Coimbra-Portugal*, 313-318.

- Silva H, Ferreira JAM, Capela C, Costa JDM (2012). Assessment of the interlaminar fracture toughness on nano-filled epoxy/glass fibre composites. 1<sup>st</sup> International Conference of the International Journal of Structural Integrity, Porto-Portugal, 31.
- Silva H, Ferreira JAM, Costa JDM, Capela C (2014). Interlaminar adhesive strength of nano-reinforced glass/epoxy. *Journal of Adhesion* 90, 3-15.
- Subramaniyan AK, Sun CT (2006). Enhancing compressive strength of unidirectional polymeric composites using nanoclay. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37, 2257-2268.
- Sutherland HJ (1999). On the Fatigue Analysis of Wind Turbines. SAND99-0089, Sandia National Laboratories 133.
- Tang LC, Zhang H, Sprenger S, Ye L, Zhang Z (2012). Fracture mechanisms of epoxy-based ternary composites filled with rigid-soft particles. *Composite Science and Technology* 72, 558-565.
- Tanimoto T, Amijima S (1976). Static and fatigue properties of carbon fiber reinforced plastics. *Proceedings of the second international conference on mechanical behavior of materials*, Boston, 946-950.
- Thomas R, Durix S, Sinturel C, Omonov T, Goossens S, Groeninckx G, Moldenaers P, Thomas S (2007). Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin-effects of a liquid rubber inclusion. *Polymer* 48, 1695-1710.
- Thostenson ET, Chou TW (2006). Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon* 44, 3022-3029.
- Tortorelli D, Michaleris P (1994). Design sensitivity analysis: overview and review. *Inverse problems in Engineering* 1, 71-105.
- Tsai GC, Chen JW (2005). Effects of stitching on mode I strain energy release rate. *Composite Structures* 69, 1-9.



- Tsai JL, Cheng YL (2009). Investigating silica nanoparticle effect on dynamic and quasi-static compressive strengths of glass fiber/epoxy nanocomposites. *Journal of Composite Materials* 43, 3143-3155.
- Tsai JL, Wu MD (2008). Organoclay effect on mechanical responses of glass/epoxy nanocomposites. *Journal of Composite Materials* 42, 553-568.
- Tsui CP, Chen DZ, Tang CY, Uskokovic PS, Fan JP, Xie XL (2006). Prediction for debonding damage process and effective elastic properties of glass bead-filled modified polyphenylene oxide. *Composite Science and Technology* 66, 1521-1531.
- Turon A, Dávila CG, Camanho PP, Costa J (2005). An engineering solution for using coarse meshes in the simulation of delamination with cohesive zone models. *NASA Technical Memorandum* 213547.
- Van Paepegem W, De Geyter K, Vanhooymissen P, Degrieck J (2006). Effect of friction on the hysteresis loops from three-point bending fatigue tests of fibre-reinforced composites. *Composite Structures* 72, 212-217.
- Velmurugan R, Mohan TP (2009). Epoxy-clay nanocomposites and hybrids: synthesis and characterization. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 28, 17-37.
- Weiping Liu, Hoa SV, Martin Pugh (2005). Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* 65, 307-316.
- Wetzel B, Rosso P, Hauptert F, Friedrich K (2006). Epoxy nanocomposites - fracture and toughening mechanisms. *Engineering Fracture Mechanics* 73, 2375-2398.
- Wichmann MHG, Sumfleth J, Gojny FH, Quaresimin M, Fiedler B, Schulte K (2006). Glass fiber-reinforced composites with enhanced mechanical and electrical properties-benefits and limitations of a nanoparticle modified matrix. *Engineering Fracture Mechanics* 73, 2346-2359.

- Wicks SS (2010). Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* 70, 20-28.
- Wisnom MR (2010). Modelling discrete failures in composites with interface elements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41, 795-805.
- Xie X, Mai Y, Zhou X (2005). Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering* 49, 89-112.
- Yan J (2011). Simulation Method Development of Ultra Thick Laminates: with Cohesive Zone Method and Empirical Arcan Tests. Master Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Yasmin A, Abot JL, Daniel IM (2006). Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 66, 2415-2422.
- Yokozeki T, Iwahori, Ishiwata S (2007). Matrix cracking behaviors in carbon fiber/epoxy laminates filled with cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38, 917-924.
- Yoshihara H, Kawamura T (2006). Mode I fracture toughness estimation of wood by DCB test. *Composites: Part A* 37, 2105-2113.
- Zerda AS, Lesser AJ (2001). Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics and fracture behavior. *Polymer Science, Part B, Polymer Physics* 39, 1137-1146.
- Zhang H, Zhang Z, Friedrich K, Eger C (2006). Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content. *Acta Materialia* 54, 1833-1842.
- Zhang SY (2000). A simple approach to the evaluation of fiber/matrix interfacial shear strength and fracture toughness. *Composites Science and Technology* 60, 145-148.
- Zhang Y, Vyazovkin S (2006). Comparative cure behavior of DGEBA and DGEBP with 4-nitro-1,2-phenylenediamine. *Polymer* 47, 6659-6663.

- Zhou Y, Pervin F, Lewis L, Jeelani S (2007). Experimental study on the thermal and mechanical properties of Multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy. *Materials Science Engineering: A* 452, 657-664.
- Zhou Y, Pervin F, Rangari VK, Jeelani S (2006). Fabrication and evaluation of carbon nanofiber filled carbon/epoxy composite. *Materials Science and Engineering: A* 426, 221-228.
- Zhuk AV, Evans AG, Hutchinson JW, Whitesides GM (1998). The adhesion energy between polymer thin films and self-assembled monolayers. *Journal of Materials Research* 13, 3555-3564.
- Zienkiewicz OC, Taylor RL, Zhu JZ (2005). *The Finite Element Method: Its Basis & Fundamentals*. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.